

#1

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

ANDREA DeLecchi's
Type or print name

Andrea DeLecchi
Signature

5/23/00
Date

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF
LEONHARD FEILER ET AL
APPLICATION NO: 09/518,464
FILED: MARCH 3, 2000
FOR: BENZOFURAN-2-ONE

Group Art Unit: 1714
Examiner:

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Sir:

Applicants in the above-entitled application by their attorney hereby claim priority under the International Convention of **Swiss** application No. **0447/99**, filed on **March 10, 1999**. This application is acknowledged in the Declaration of the instant case.

A certified copy of said **Swiss** application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Ciba Specialty Chemicals Corporation
Patent Department
540 White Plains Road
P.O. Box 2005
Tarrytown, NY 10591-9005
(914) 785-7124
DRC/am/-Encl. 1 Cert. copy

David R. Crichton
David R. Crichton
Attorney for Applicants
Reg. No. 37,300



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 3. Nov. 1999

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti


Rolf Hofstetter

de la Proprietate Intellectuală

Activitate

Patentgesuch Nr. 1999 0447/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Benzofuran-2-one.

Patentbewerber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 10.03.1999

Voraussichtliche Klassen: C07D, C08L, C09D, C09K

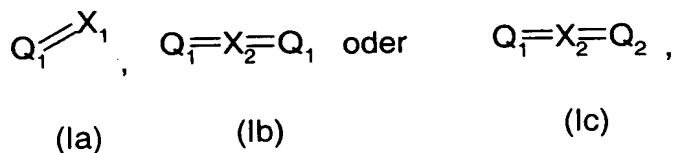
Benzofuran-2-on

Die Erfindung betrifft neue Benzofuran-2-one, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Farbmittel für organische, insbesondere hochmolekulare oder niedermolekulare organische Materialien.

Benzofuran-2-one als Stabilisatoren für Polymere sind beispielsweise aus WO 80/01566 bekannt. Aus EP 632 102-B1 ist bekannt, dass Benzofuran-2-one zum Massefärben von Kunststoffen eingesetzt werden können. Diese Produkte erfüllen jedoch die heutigen Anforderungen hinsichtlich applikatorischer Eigenschaften nur teilweise.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, neue Benzofuran-2-one, die neben guten anwendungstechnischen Eigenschaften wie Hitze- und Lichtechtheit, farbstarke, transparente und brillante Färbungen ergeben, bereitzustellen. Zudem bestand die Aufgabe darin, Verfahren zur Herstellung der neuen Benzofuran-2-one bereitzustellen, die den heutigen Bedürfnissen eines ökologischen Verfahrens entsprechen.

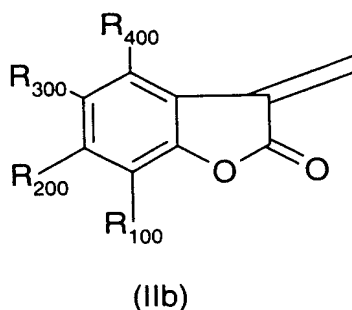
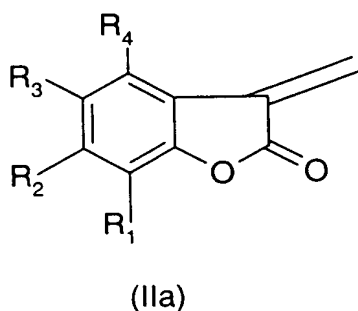
Demgemäss betrifft die vorliegende Erfindung Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic)



worin

Q_1 für ein Benzofuran-2-on der Formel (IIa), und

Q_2 für ein Benzofuran-2-on der Formel (IIb) steht

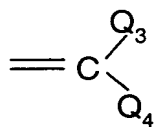


worin

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_{100} , R_{200} , R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Ether, Nitro, Amin-, Amid-, Imin-, Urethan-, Ester-, Säure-Rest sowie dessen Salzform, C_1 - C_{24} Alkyl, C_1 - C_{24} Alkoxy, C_1 - C_{24} Alkylthio, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkoxy, C_5 - C_{12} Cycloalkylthio, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_6 - C_{25} Aralkyl, C_6 - C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5 - A_{18} Heteroaryl, A_5 - A_{18} Heteroaryloxy, -thio bedeuten, oder

R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200} , oder R_{200} und R_{300} , R_{300} und R_{400} , unabhängig voneinander jeweils gemeinsam für zweiwertige Reste, wie 1,3-Butadien-1,4-lylen oder $-CH=CH-NH-$ stehen, die einen ankondensierten zusätzlichen 5- oder 6-gliedrigen Ring ergeben, bedeuten, und

X_1 für einen Hydrazon- oder Imin-Rest steht, unter der Massgabe, dass, wenn R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 für Wasserstoff und/oder für Methyl stehen, der Hydrazon-Rest ausgeschlossen ist, oder, wenn R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 für Wasserstoff stehen, der Phenylimin- sowie 4-Dimethylamin-phenylimin-Rest ausgeschlossen ist, oder

für einen Methylen-Rest  steht,

worin

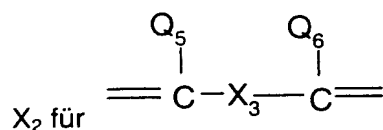
Q_3 und Q_4 unabhängig voneinander für C_6 - C_{24} Aryl stehen, unter der Massgabe, dass Q_3 und Q_4 nicht für Phenyl stehen, wenn R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 Wasserstoff bedeuten, oder,

unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder mit C_6 - C_{24} Aryl substituiertes primäres oder sekundäres Amin oder C_6 - C_{24} Aryl stehen, unter der Massgabe, dass R_3 nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, oder

unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes (C_6 - C_{24} Aryl)-oxy und Wasserstoff, C_1 - C_{24} Alkyl, C_1 - C_{24} Alkoxy, C_1 - C_{24} Alkylthio-Rest, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkoxy, C_5 - C_{12} Cycloalkylthio-Rest, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_6 - C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5 - A_{18} Heteroaryl, -thio stehen, unter der Massgabe, dass Q_3 und Q_4 nicht für Methyl und $-OCO-4-(1\text{-Chlor-Phenyl})$ stehen,

oder

Q₃ und Q₄ gemeinsam für einen Lactam-, Barbitursäure-, oder Isoindolin-Rest stehen, und

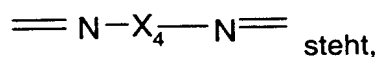


worin

X₃ für eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on (IIa) und/oder (IIb) steht, worin die Brücke für A₅-A₁₈Heteroarylen, oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, substituiertes 1,4-Phenylen, oder Polyether-, -imin-, -amin-Rest, oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind, und

Q₅ und Q₆ unabhängig voneinander für C₆-C₂₄Aryl, (C₆-C₂₄Aryl)-oxy und Wasserstoff, C₁-C₂₄Alkyl, C₁-C₂₄ Alkoxy, C₁-C₂₄ Alkylthio-Rest, C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₅-C₁₂Cycloalkoxy, C₅-C₁₂Cycloalkylthio-Rest, C₂-C₂₄ Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl, C₆-C₂₄Aryloxy, -thio oder A₅-A₁₈Heteroaryl, -thio stehen,

oder X₂ für

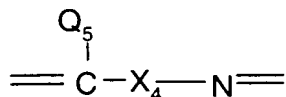


worin

X₄ für eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on (IIa) und/oder (IIb) steht, worin die Brücke für C₆-C₂₄Arylen, A₅-A₁₈Heteroarylen, oder Polymethyliden, -ether, -imine, -amine, oder Bi-(C₅-C₂₄)Arylen oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind,

oder

oder X₂ für



steht.

Die Erfindung umfasst auch tautomere und polymorphe Strukturen der Verbindungen der Formel (Ia), (Ib) oder (Ic).

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_{100} , R_{200} , R_{300} oder R_{400} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, NO_2 , NR_5R_6 , NR_7COR_5 , NR_7COOR_5 , $\text{N}=\text{CR}_5\text{R}_6$, CONR_7R_8 , OR_5 , COOR_5 , $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})\text{-COOR}_5$, $\text{COO}^- \text{X}^+$, SR_5 , SOR_5 , SO_2R_5 , $\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_8$, SO_3R_5 oder $\text{SO}_3^- \text{X}^+$, oder stehen für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Oxo, Cyano, COOR_6 , $\text{COO}^- \text{X}^+$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder NR_6 unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR_6 , SR_6 , NR_7R_8 , CONR_7R_8 , COOR_6 , $\text{COO}^- \text{X}^+$, SO_2R_6 , $\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_8$, SO_3R_6 , $\text{SO}_3^- \text{X}^+$, NR_7COR_6 oder NR_7COOR_6 substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroaryl}$, oder

R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_3 und R_4 oder R_{100} und R_{200} , oder R_{200} und R_{300} , R_{300} und R_{400} , beispielsweise zweiwertige Reste, wie 1,3-Butadien-1,4-ylen oder $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}-$ stehen, die einen ankondensierten zusätzlichen 5- oder 6-gliedrigen Ring ergeben,

worin

R_5 für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Oxo, Cyano, COOR_6 , $\text{COO}^- \text{X}^+$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{Alkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder NR_6 unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR_6 , SR_6 , NR_7R_8 , CONR_7R_8 , COOR_6 , $\text{COO}^- \text{X}^+$, SO_2R_6 , $\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_8$, SO_3R_6 , $\text{SO}_3^- \text{X}^+$, NR_7COR_6 oder NR_7COOR_6 substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroaryl}$,

R_6 für Wasserstoff, für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy, Oxo oder Cyano substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{Alkyl}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O, S oder NR_7 unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, OR_7 , SR_7 , NR_7R_8 , CONR_7R_8 , COOR_7 , COOH oder $\text{COO}^- \text{X}^+$ substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroaryl}$,

R_7 und R_8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_6\text{-C}_{18}\text{Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$,

unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy oder C_1 - C_{12} Alkoxy substituiertes C_1 - C_{24} Alkyl oder C_2 - C_{24} Alkenyl, oder

R_7 und R_8 zusammen mit dem Stickstoff für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin, oder für Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin,

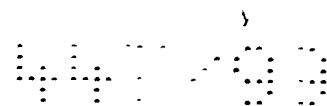
X^+ für ein Alkalimetallkation wie Li^+ , Na^+ , K^+ oder Erdalkalimetallkation wie $Mg^{++\frac{1}{2}}$, $Ca^{++\frac{1}{2}}$, $Sr^{++\frac{1}{2}}$, $Ba^{++\frac{1}{2}}$ oder Kationen der Gruppe 11 der IUPAC-Form des Periodensystems wie Cu^+ , $Cu^{++\frac{1}{2}}$ oder der Gruppe 12 der IUPAC -Form des Periodensystems wie $Zn^{++\frac{1}{2}}$ oder Gruppe 13 der IUPAC -Form des Periodensystems wie $Al^{+++ \frac{1}{3}}$, oder einem Ammonium-Rest $[NR_7R_8R_{10}R_{11}]^+$, und

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{24} Aryl oder C_7 - C_{25} Aralkyl stehen.

Des weiteren wurden Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) sowie deren Verwendung gefunden.

Alkyl, Alkenyl oder Alkylen kann geradkettig, oder verzweigt, sein. C_1 - C_{24} Alkyl ist daher zum Beispiel ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Cyclobutyl, besonders bevorzugt C_1 - C_6 Alkyl, welches der für C_1 - C_4 Alkyl gegebenen Bedeutung entspricht, und zusätzlich n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2'-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, n-Hexyl bedeutet, und bevorzugt C_1 - C_8 Alkyl, welches der für C_1 - C_6 Alkyl gegebenen Bedeutung entspricht, und zusätzlich n-Octyl, 1,1',3,3'-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl bedeutet, sowie insbesondere C_1 - C_{12} Alkyl, welches der für C_1 - C_8 Alkyl gegebenen Bedeutung entspricht, und zusätzlich Trimethylcyclohexyl, Decyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl, 2-Adamantyl oder Dodecyl bedeutet, sowie C_1 - C_{15} Alkyl, welches der für C_1 - C_{12} Alkyl gegebenen Bedeutung entspricht, und zusätzlich, Pentadecyl oder Tetradecyl bedeutet, sowie des weiteren Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl.

C_1 - C_{24} Alkylen ist daher zum Beispiel Methylen, Ethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, sec.-Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, Cyclobutylen, n-Pentylen, 2-Pentylen, 3-Pentylen, 2,2-Dimethylpropylen, Cyclopentylen, Cyclohexylen, n-Hexylen, n-Octylen, 1,1,3,3-Tetramethylbutylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Trimethylcyclohexylen, Decylen, Menthylen, Thujylen, Bornylen, 1-Adamantylen, 2-Adamantylen, Dodecylen, Tetradecylen, Hexadecylen,



Heptadecylen, Octadecylen, Eicosylen, Heneicosylen, Docosylen oder Tetracosylen.

C_2 - C_{24} Alkenyl ist C_2 - C_{24} Alkyl und bevorzugt C_2 - C_{12} Alkenyl, das für C_2 - C_{12} Alkyl steht, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 2,5-Hexadien-2-yl, 1-*p*-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder Dodecenyl.

C_1 - C_{24} Alkoxy ist O - C_1 - C_{24} Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 Alkoxy und besonders bevorzugt O - C_1 - C_4 Alkyl, wobei die Alkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C_1 - C_{24} Alkylthio ist S - C_1 - C_{24} Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 Alkthio und besonders bevorzugt .

C_1 - C_5 Acyl steht beispielsweise für -CO-Methyl, -CO-Ethyl, -CO-Propyl, -CO-iso-Propyl, -CO-sek.-Butyl, -CO-tert.-Butyl, -CO-*n*-Butyl, -OCO-*n*-Pentyl oder -CO-sek.-Amyl, -CO-tert.-Amyl.

Durch O unterbrochenes C_1 - C_{12} Alkyl, bedeutet beispielsweise C_4 Alkyl, wie insbesondere $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$. Durch O zweifach unterbrochenes C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet beispielsweise C_6 Alkyl, wie insbesondere $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$. Mit Oxo substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet beispielsweise C_2 Alkyl, wie insbesondere $-C(=O)-CH_3$. Mit Oxo substituiertes und durch O unterbrochenes C_1 - C_{12} Alkyl bedeutet beispielsweise C_8 Alkyl, wie insbesondere $-(CH_2)_3-O-C(=O)-C(CH_3)_3$, $-C(=O)-(CH_2)_6-OCH_3$ oder $-C(CH_3)_2-COO-(CH_2)_3-CH_3$.

Durch O unterbrochenes C_1 - C_{24} Alkylen, bedeutet beispielsweise C_4 Alkylen, wie insbesondere $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$. Durch O zweifach unterbrochenes C_1 - C_{24} Alkylen, bedeutet beispielsweise C_6 Alkylen, wie insbesondere $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$. Mit Oxo substituiertes C_1 - C_{24} Alkylen, bedeutet beispielsweise C_2 Alkylen, wie insbesondere $-C(=O)-CH_2-$. Mit Oxo substituiertes und durch O unterbrochenes C_1 - C_{24} Alkylen, bedeutet beispielsweise C_8 Alkylen, wie insbesondere $-(CH_2)_3-O-C(=O)-C(CH_3)_3$, $-C(=O)-(CH_2)_6-OCH_2-$ oder $-C(CH_3)_2-COO-(CH_2)_3-CH_2-$. Die einfache oder mehrfache Substitution mit Halogen, Hydroxy, Oxo oder Cyano, und der einfache oder mehrfache Unterbruch durch O, S oder N, verändern in der Regel die chemische Reaktivität einer Alkyl-, Alkenyl- oder

Alkylenylgruppe nur geringfügig. Der Fachmann erkennt daher mühelos weitere Variationsmöglichkeiten.

C₅-C₁₂-Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl, bevorzugt sind C₅-C₆-Cycloalkyl wie Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

C₅-C₁₂-Cycloalkylen bedeutet beispielsweise Cyclopentilen, Cyclohexylen, Cycloheptylen Cyclooctylen oder Cyclododecyl wie 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl sowie 1-*p*-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl, bevorzugt sind C₅-C₆-Cycloalkylen wie Cyclopentilen oder Cyclohexylen.

Cycloalkyl oder Cycloalkylen kann auch mit Heteroatomen wie beispielsweise -NH-, -S-, oder Einheiten wie -CO-, -CONH₂, -CONH-, -NH₂CO-, -COO- oder -OCO- unterbrochen sein, und steht beispielsweise für Piperazinyl oder Piperazinylen, Tetrahydrofuryl, Tetrahydropyrryl, 2-Pyrrolidonyl, Thiolanyl, Oxazolanyl, Tetrahydroimidazolyl, Tetrahydrothiazol, Piperidinyl, Dioxanyl.

C₅-C₁₂Cycloalkoxy ist O-C₅-C₁₂Cycloalkyl, bevorzugt C₅-C₆Cycloalkyl, wobei die Cycloalkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C₅-C₁₂Cycloalkylthio ist S-C₅-C₁₂Cycloalkyl, bevorzugt C₅-C₆Cycloalkyl, wobei die Cycloalkylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

Cycloalkyl oder Cycloalkylen kann auch mit Heteroatomen wie beispielsweise -NH-, -S-, oder Einheiten wie -CO-, -CONH₂, -NH₂CO-, -COO- oder -OCO- unterbrochen sein, und steht beispielsweise für Piperazinyl oder Piperazinylen was noch?.

Als Polycyklus, der mit Heteroatomen wie O, N, S oder P unterbrochen sein kann ist, steht beispielsweise ein aromatischer, aliphatischer oder aromatischer und aliphatischer Polycyklus wie Polyether, zum Beispiel ein Kronenether, sowie Polyamine oder Polythioether, oder beispielsweise Octahydroquinolizin oder Tetradecahydroacridin. Als mono- oder polycyclische Alkenylreste seien beispielhaft genannt:

Als Aralkyl und Aryl bevorzugt ist C₆-C₁₂Aralkyl oder C₆-C₁₂Aryl.

C₇-C₂₅Aralkyl steht beispielsweise für Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl,

α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω,ω -Dimethyl- ω -phenyl-butyl, ω -Phenyl-dodecyl, ω -Phenyl-octadecyl, ω -Phenyl-eicosyl oder ω -Phenyl-docosyl, bevorzugt für C_7 - C_{18} Aralkyl wie für Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω,ω -Dimethyl- ω -phenyl-butyl, ω -Phenyl-dodecyl oder ω -Phenyl-octadecyl, und besonders bevorzugt für C_7 - C_{12} Aralkyl wie Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω,ω -Dimethyl- ω -phenyl-butyl oder ω -Phenyl-dodecyl.

C_6 - C_{12} Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, 9-Fluorenyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl oder ω,ω -Dimethyl- ω -phenyl-butyl.

C_6 - C_{24} Aryl steht beispielsweise für Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl, Phenanthryl, 2- oder 9-Fluorenyl oder Anthracenyl, bevorzugt für C_6 - C_{12} Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl.

C_6 - C_{12} Aryl ist zum Beispiel Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 4-Biphenyl oder 2-Fluorenyl.

C_6 - C_{24} Aryloxy ist $O-C_6-C_{24}$ Aryl, bevorzugt C_6 - C_{12} Aryl, wobei die Arylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C_6 - C_{24} Arylthio ist $S-C_6-C_{24}$ Aryl, bevorzugt C_6 - C_{12} Aryl, wobei die Arylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

C_6 - C_{24} Arylen steht beispielsweise für Phenylen, 1-Naphthylen, 2-Naphthylen, 4-Biphenylen, Phenanthrylen, 2- oder 9-Fluorenylen oder Anthracenylen, bevorzugt für C_6 - C_{12} Arylen wie Phenylen, 1-Naphthylen, 2-Naphthylen oder 4-Biphenylen.

$Bi-(C_6-C_{24})$ Arylen steht bevorzugt für Biphenylen, 4- oder 3-Biphenylenen.

A_5 - A_{18} Heteroaryl ist ein mehrfach ungesättigtes heterocyklisches Gerüst aus 5 bis 18 Atomen, ausgewählt aus C, N, O und S, welches mindestens 6 konjugierte π -Elektronen enthält. Zum Beispiel ist A_5 - A_{18} Heteroaryl Thienyl, Benzo[b]thienyl, Dibenzo[b,d]thienyl, Thianthrenyl, Furyl, Furfuryl, 2H-Pyran, Benzofuranyl, Isobenzofuranyl, Dibenzofuranyl, Phenoxythiynyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridyl, Bipyridyl, Triazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Indolizynyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Quinolizynyl, Chinolyl, Isochinolyl, Phthalazinyl, Naphthyridinyl, Chinoxalynyl, Chinazolynyl, Cinnolynyl, Pteridinyl, Carbazolyl, Carbolinyl, Benzotriazolyl, Benzoxazolyl, Phenanthridinyl, Acridinyl, Perimidinyl, Phenanthrolinyl, Phenazinyl, Isothiazolyl, Phenothiazinyl, Isoxazolyl, Furazanyl oder

Phenoxazinyl, vorzugsweise um mono- und bicyklische heteroaromatische Reste.

A_5-A_{18} Heteroaryloxy ist $O-A_5-A_{18}$ Heteroaryl, wobei die Heteroarylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

A_5-A_{18} Heteroarylthio ist $S-A_5-A_{18}$ Heteroaryl, wobei die Heteroarylreste die oben angegebene Bedeutung haben.

A_5-A_{18} Heteroarylen ist ein mehrfach ungesättigtes heterocyclisches Gerüst aus 5 bis 18 Atomen, ausgewählt aus C, N, O und S, welches mindestens 6 konjugierte π -Elektronen enthält. Zum Beispiel ist A_5-A_{18} Heteroarylen Thienylen, Benzo[b]thienylen, Dibenzo[b,d]thienylen, Thianthrenylen, Furylen, Furfurylen, 2H-Pyranen, Benzofuranylen, Isobenzofuranylen, Dibenzofuranylen, Phenoxythinylen, Pyrrolylen, Imidazolylen, Pyrazolylen, Pyridylen, Bipyridylen, Triazinylen, Pyrimidinylen, Pyrazinylen, Pyridazinylen, Indolizinylen, Isoindolylen, Indolylen, Indazolylen, Purinylen, Quinolizinylen, Chinolylen, Isochinolylen, Phthalazinylen, Naphthyridinylen, Chinoxalinylen, Chinazolinylen, Cinnolinylen, Pteridinylen, Carbazolylen, Carbolinylen, Benzotriazolylen, Benzoxazolylen, Phenanthridinylen, Acridinylen, Perimidinylen, Phenanthrolinylen, Phenazinylen, Isothiazolylen, Phenothiazinylen, Isoxazolylen, Furazanylen oder Phenoxazinylen, vorzugsweise um mono- und bicyklische heteroaromatische Reste.

$Bi-(A_5-A_{18})$ Heteroarylen steht bevorzugt für Bipyridylen.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

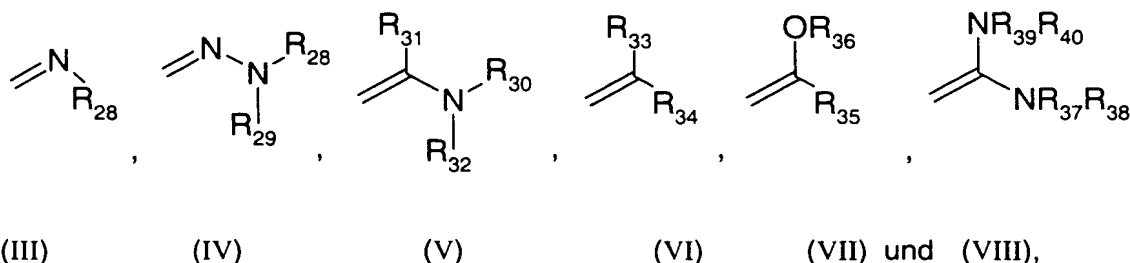
Mit Halogen, Hydroxy, C_1-C_{12} Alkoxy oder Cyano einfach oder mehrfach substituiertes C_1-C_{12} Alkyl oder C_2-C_{12} Alkenyl ist beispielsweise 2-Chlor-ethyl, Trifluormethyl, Pentafluor-ethyl, β,β,β -Trifluorethyl, Trichlorvinyl, ω -Chlor-propyl, ω -Brom-butyl, Perfluorhexyl, Perfluordodecyl, 2-Hydroxy-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl, 2-Butoxy-ethyl, 2,3-Dihydroxy-propyl, 2,3-Dimethoxy-propyl, 2,3-Dimethoxy-propyl oder 2-Cyano-ethyl, bevorzugt Trifluormethyl, 2-Hydroxy-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder 2-Cyano-ethyl.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (Ia), (Ib) oder (Ic),

worin

X_1 für eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (III), (IV),

(V), (VI), (VII) und (VIII) steht



worin

R_{28} , R_{29} , R_{33} , R_{34} , R_{35} , R_{36} , R_{37} , R_{38} , R_{39} und R_{40} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkoxy, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ Aryloxy, $\text{C}_7\text{-C}_{25}$ Aralkyl, oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryl stehen, und besonders bevorzugt für $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Aralkyl oder $\text{A}_5\text{-A}_8$ Heteroaryl, $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryloxy oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen, und

R_{31} Wasserstoff oder $\text{-NR}_{89}\text{R}_{90}$ bedeutet, worin

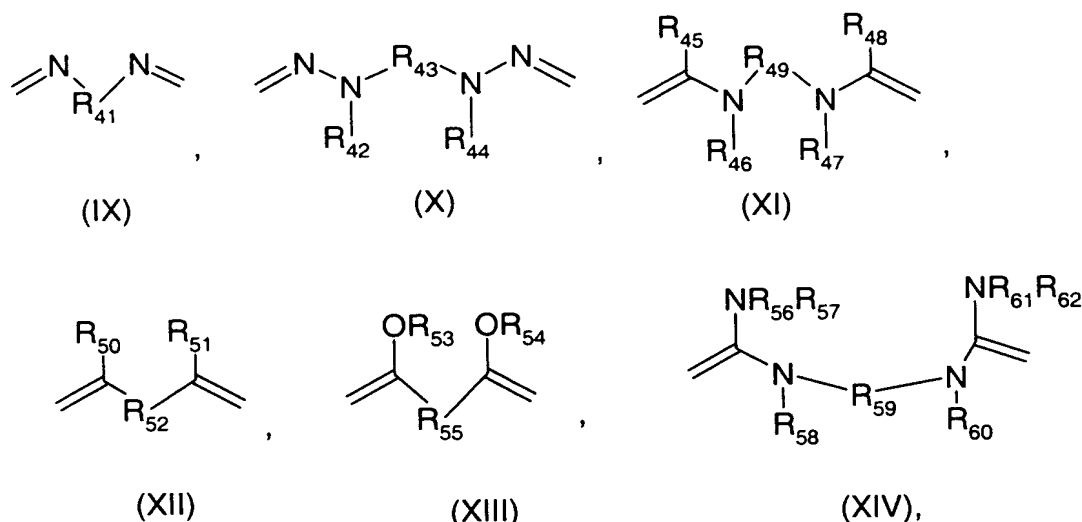
R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R_{38} und R_{40} besitzen, oder $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkylthio, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ Cycloalkoxy, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylthio, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ Aryloxy, -thio oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryloxy, -thio bedeuten, und

R_{30} und R_{32} Wasserstoff bedeuten oder unabhängig voneinander für mit $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl substituiertes primäres oder sekundäres Amin oder $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl stehen, unter der Massgabe, dass R_3 nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, oder

R_{33} und R_{34} gemeinsam für einen Lactam-, Barbitursäure-, oder Isoindolin-Rest stehen, oder,

und

X_2 für eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (IX), (X), (XI), (XII), (XIII) und (XIV) steht,



worin

R_{42} , R_{44} , R_{46} , R_{47} , R_{50} , R_{51} , R_{53} , R_{54} , R_{56} , R_{57} , R_{58} , R_{60} , R_{61} und R_{62} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Aryl, $\text{C}_6\text{-C}_{25}$ Aralkyl, oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryl bedeuten, und besonders bevorzugt für $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ Aralkyl oder $\text{A}_5\text{-A}_8$ Heteroaryl, oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen, und

R_{45} und R_{48} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ Alkylthio, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkoxy, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylthio, $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenyl, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ Aryl, $\text{C}_7\text{-C}_{25}$ Aralkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ Aryloxy, -thio oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryl, $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroaryloxy, -thio stehen, und

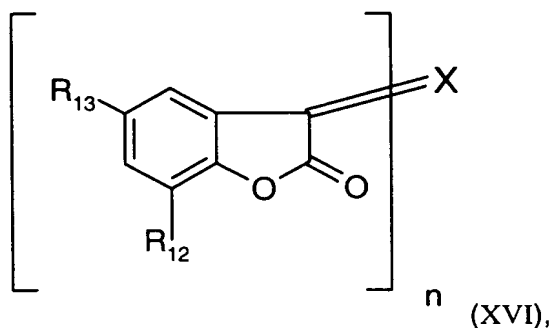
R_{41} , R_{43} , R_{49} und R_{59} für $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ Arylen, $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroarylen, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder Bi-($\text{C}_6\text{-C}_{24}$)Arylen, Bi-($\text{A}_5\text{-A}_{18}$)Heteroarylen, worin die Bi-Verbindungen durch eine Direktbindung oder ein- oder mehrere Zwischeneinheiten wie $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CR}_{43}\text{R}_{44}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NR}_{43}\text{CO}-$, $-\text{CONR}_{43}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{NR}_{44}-$ miteinander verbunden sind, oder für $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ Alkenylen stehen, die durch $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CR}_{43}\text{R}_{44}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NR}_{43}\text{CO}-$, $-\text{CONR}_{43}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{NR}_{44}-$, -Einheiten ein- oder mehrmals unterbrochen sein können, stehen, oder

R_{41} für eine Direktbindung steht, und

R_{52} und R_{55} für $\text{A}_5\text{-A}_{18}$ Heteroarylen, oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, substituiertes 1,4-

Phenylen, oder Polyether, -imin, -amin, oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (XVI)



worin

n für 1 oder 2 steht, und

wenn n für 1 steht

X für X₁ der Formel (Ia) steht, und

wenn n für 2 steht,

X für X₂ der Formel (Ib) oder (Ic) steht, und

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, NO₂, R₁₄, (C₁-C₁₂-Alkyl)-COOR₅, OR₁₄, SR₁₄, OC₉-C₁₈Alkyl oder SC₉-C₁₈Alkyl bedeuten, worin

R₁₄ für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano oder COO⁻X₅⁺ substituiertes C₁-C₂₅Alkyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR₁₆, NR₁₆R₁₇, CONR₁₆R₁₇, NR₁₈COR₁₆ oder NR₁₈COOR₁₆ substituiertes C₆-C₁₂Aryl oder C₇-C₁₈Aralkyl steht,

X₅⁺ für ein Kation Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺_{1/2}, Ca⁺⁺_{1/2}, Zn⁺⁺_{1/2}, Al⁺⁺⁺_{1/3}, oder [NR₁₆R₁₇R₁₈R₁₉]⁺ steht, und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_6 - C_{12} Aryl, C_7 - C_{10} Aralkyl, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy oder C_1 - C_4 Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 Alkyl stehen, oder

R_{16} und R_{17} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen,

und R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 Alkyl, C_6 - C_{10} Aryl oder C_6 - C_{12} Aralkyl stehen.

Ganz besonders bevorzugt stehen R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, R_{22} , C_2H_5 -COOH, C_2H_5 -COO(C_1 - C_{12} Alkyl), OR_{22} , SR_{22} , OC_9 - C_{18} Alkyl oder SC_9 - C_{18} Alkyl, worin

R_{22} für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano oder $COO^- X_6^+$ substituiertes C_1 - C_8 Alkyl, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O unterbrochen sein kann, oder für C_6 - C_{12} Aryl oder C_7 - C_{12} Aralkyl steht,

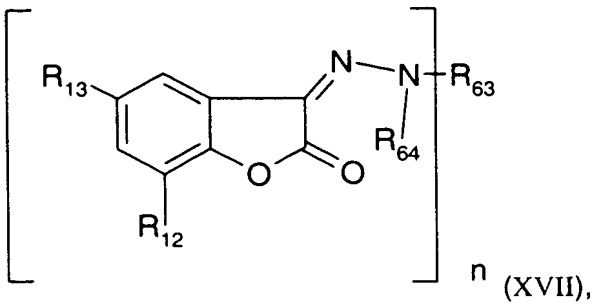
X_6^+ für ein Alkalimetallkation wie Na^+ , K^+ oder Erdalkalimetallkation wie $Mg^{++}_{1/2}$, $Ca^{++}_{1/2}$, oder Kationen der Gruppe 12 der IUPAC -Form des Periodensystems wie $Zn^{++}_{1/2}$ oder Gruppe 13 der IUPAC -Form des Periodensystems wie $Al^{+++}_{1/3}$, oder einem Ammonium-Rest $[NR_7R_8R_{10}R_{11}]^+$ steht,

R_{24} , R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 Alkyl oder Phenyl stehen, und

R_{27} für H, C_1 - C_8 Alkyl, C_6 - C_{12} Aryl oder C_7 - C_{12} Aralkyl steht.

Insbesondere ganz besonders bevorzugt steht R_{12} für tert.-Butyl, und R_{13} für tert.-Butyl, O- CH_3 , CH_2CH_2COOH oder $CH_2CH_2COO(C_1$ - C_{12} Alkyl).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), worin X_1 für einen Hydrazon-Rest der Formel (IV) steht, und X_2 für eine Verbindung der Formeln (X) steht, insbesondere für $=N-NR_{63}R_{64}$, und ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung der Formel (XVII)

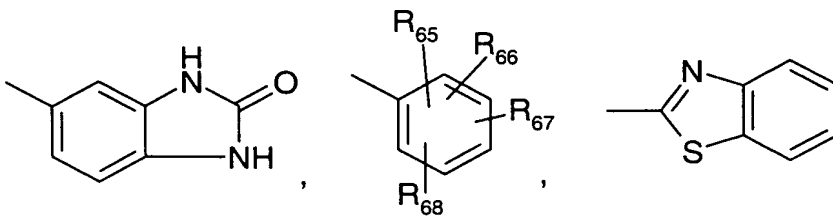


worin,

wenn n für 1 steht,

R_{64} unabhängig von R_{63} die gleiche Bedeutung wie R_{63} besitzt und zusätzlich für Wasserstoff steht, und

R_{63} substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_7 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl bedeutet, und besonders bevorzugt für C_6 - C_{12} Aryl, C_7 - C_{12} Aralkyl oder A_5 - A_8 Heteroaryl und abhängig voneinander für Wasserstoff steht, unter der Massgabe, dass in Formel (XVII) R_{12} oder R_{13} nicht für Wasserstoff und/oder Methyl stehen, und ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (XVIII), (IXX), (XX) und (XXI) steht,

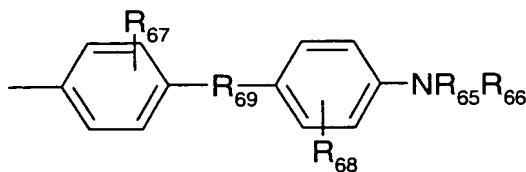


(XVIII),

(IXX),

(XX)

und



(XXI)

worin

R_{65} und R_{66} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{24} Alkyl, insbesondere für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sek.-Amyl, tert.-Amyl, Hexyl oder 2,2-Dimethylbutyl steht, oder des weiteren für C_5 - C_6 Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit R_{67} substituiertes Phenyl stehen,

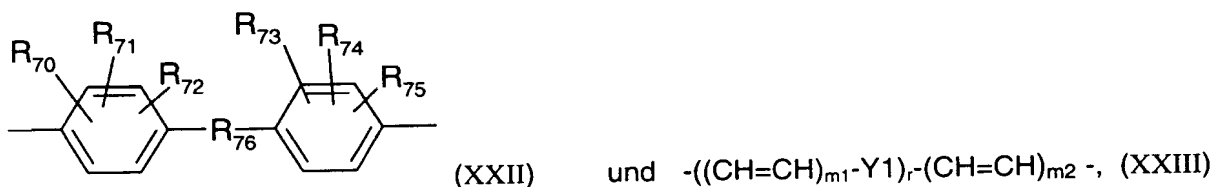
R_{68} unabhängig von R_{67} die gleiche Bedeutung wie R_{67} besitzt, und

R_{69} für eine direkte Bindung, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ oder $-NR_{65}-$ steht,

R_{67} Wasserstoff, Nitro, Cyano, Halogen wie F, Cl, Br, I oder C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_6 Alkoxy, unsubstituiertes oder mit $NR_{65}R_{66}$ substituiertes C_5 - C_6 Cycloalkyl bedeutet, und bevorzugt für Nitro, Chlor, C_1 - C_6 Alkyl oder C_1 - C_6 Alkoxy steht, und

wenn n für 2 steht,

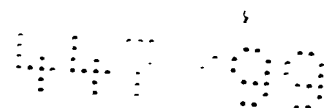
R_{63} für eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on (XVII) steht, die für C_6 - C_{24} Arylen, A_5 - A_{18} Heteroarylen, C_5 - C_{12} Cycloalkyl oder Polymethyliden, -ether, -imine, -amine, oder Bi- C_6 - C_{24} Arylen oder Bi- $(A_5$ - $A_{18})$ Heteroarylen steht, die direkt oder über $-C-$, $-N-$, $-O-$, oder eine $(-N=N-)$ -Einheit miteinander verbunden sind, und besonders bevorzugt für eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (XXII) und (XXIII) steht,



worin

R_{70} , R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} und R_{75} unabhängig voneinander der Bedeutung von R_{65} entsprechen, und besonders bevorzugt wenigstens zwei R_{70} , R_{71} , R_{72} , R_{73} , R_{74} oder R_{75} unabhängig voneinander für Wasserstoff stehen, und

R_{76} für eine direkte Bindung oder für eine oder mehrere $-CH=N-$, $-N=N-$, $-CR_{45}R_{48}-$, $-CO-$, $-$



COO-, -OCO-, -NR₄₆CO-, -CONR₄₆-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₆-, -Einheiten steht, und ganz besonders bevorzugt für eine direkte Bindung steht, und

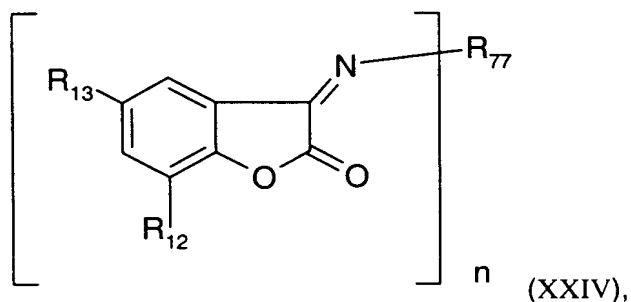
Y1 für eine direkte Bindung oder C₆-C₂₄Arylen, wie substituiertes oder unsubstituiertes Phenylen, insbesondere unsubstituiertes oder mit Halogen, Nitro, Cyano oder Amin ein- oder mehrmals substituiertes 1,4-Phenylen, oder für A₅-A₁₈Heteroarylen, C₅-C₁₂Cycloalkyl, wie insbesondere Cyclohexylen oder Piperazinylen, sowie Bi-(C₆-C₂₄)Arylen, insbesondere substituiertes oder unsubstituiertes Biphenylen, oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen, oder für -CH=N-, -N=N-, -CR₇₄R₇₅-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₆₅CO-, -CONR₆₅-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₆₅-, -Einheiten steht, und

r für eine ganze Zahl von 0 bis 10, und bevorzugt für 0, 1 oder 2 steht, und

m1 und m2 für eine ganze Zahl von 0 bis 10, und bevorzugt für 1 oder 2 steht,

unter der Massgabe, dass in Formel (XVII) R₁₂ oder R₁₃ nicht für Wasserstoff und/oder Methyl stehen.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), worin X₁ für einen Imin-Rest der Formel (III) steht, und X₂ für eine Verbindung der Formeln (IX) steht, insbesondere für =N-R₇₇ und ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung der Formel (XXIV)



worin,

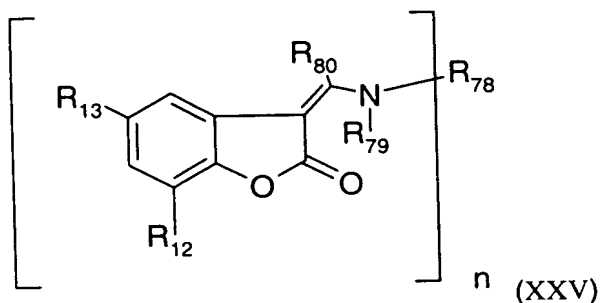
R₇₇ die gleiche Bedeutung wie R₆₃ besitzt, und

wenn n für 1 steht,

ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung der Formel (IXX) steht, unter der Massgabe,

dass in Formel (XXIV), wenn R_{12} oder R_{13} für Wasserstoff stehen, der unsubstituierte Phenylimin- sowie 4-Dimethylamin-phenylimin-Rest ausgeschlossen ist.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), worin X_1 für eine Verbindung der Formeln (V) oder (VIII) steht, und X_2 für eine Verbindung der Formeln (XI) oder (XIV) steht, insbesondere für $=C(R_{80})-NR_{78}R_{79}$ und ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung der Formel (XXV)



worin,

wenn n für 1 steht,

R_{78} und R_{79} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen, und Wasserstoff bedeuten oder unabhängig voneinander für mit C_6-C_{24} Aryl substituiertes primäres oder sekundäres Amin oder C_6-C_{24} Aryl stehen, unter der Massgabe, dass R_{13} nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, und

ganz besonders bevorzugt, wenn n für 1 steht, unabhängig voneinander für eine Verbindung der Formel (IXX) oder Wasserstoff stehen, und

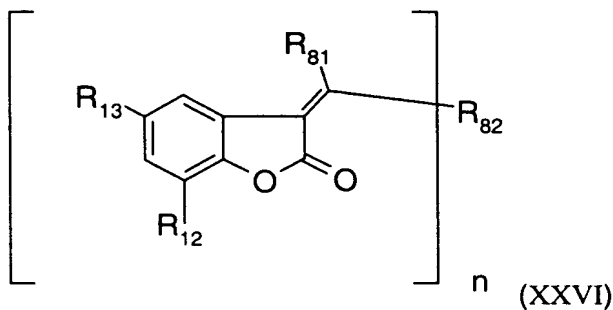
wenn n für 2 steht, unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R_{63} besitzen, und

R_{80} Wasserstoff oder $-NR_{89}R_{90}$ bedeutet, worin

R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Alkylthio, C_5-C_{12} Cycloalkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkylthio, C_6-C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18} Heteroaryloxy, -thio, C_5-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_7-C_{25} Aralkyl, oder A_5-A_{18} Heteroaryl stehen, und besonders bevorzugt für C_6-C_{12} Aryl, C_6-C_{12} Aralkyl oder A_5-A_8 Heteroaryl, oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen,

und besonders bevorzugt für Wasserstoff oder eine Verbindung der Formel (IXX) stehen, unter der Massgabe, dass R_{13} nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, oder

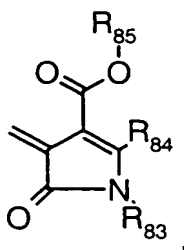
Ferner betrifft die vorliegende Erfindung in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), worin X_1 für eine Verbindung der Formeln (VI) oder (VII) steht, und X_2 für eine Verbindung der Formeln (XII) oder (XIII) steht, insbesondere für $=C(R_{81})-R_{82}$, und ganz besonders bevorzugt für eine Verbindung der Formel (XXVI)



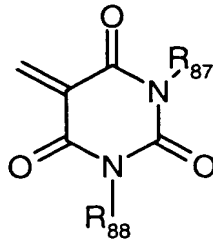
worin,

wenn n für 1 steht,

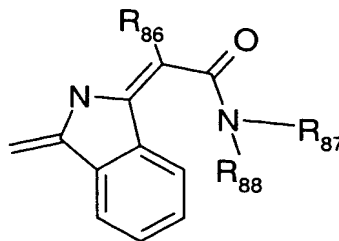
R_{81} und R_{82} für C_6-C_{24} Aryl stehen, wenn R_{12} oder R_{13} nicht Wasserstoff bedeuten, oder, unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes (C_6-C_{24} Aryl)-oxy und Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Alkylthio-Rest, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkylthio-Rest, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_6-C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18} Heteroaryl, -thio stehen; und besonders bevorzugt für C_5-C_{24} Aryloxy, C_1-C_{24} Alkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkoxy stehen, oder R_{81} und R_{82} gemeinsam für einen Lactam-, Barbitursäure-, oder Isoindolin-Rest der Formeln (XXVII), (XXVIII) oder (IXXX) stehen,



(XXVII)



(XXVIII) oder



(IXXX),

worin

R_{83} , R_{85} , R_{87} und R_{88} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_6 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl bedeuten, und besonders bevorzugt für C_6 - C_{12} Aryl, C_7 - C_{12} Aralkyl oder A_5 - A_8 Heteroaryl, oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen, und

R_{86} für Wasserstoff, C_1 - C_{24} Alkyl, C_1 - C_{24} Alkoxy, C_1 - C_{24} Alkylthio, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkoxy, C_5 - C_{12} -Cycloalkylthio, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_5 - C_{24} Aryl oder C_7 - C_{25} Aralkyl steht, und

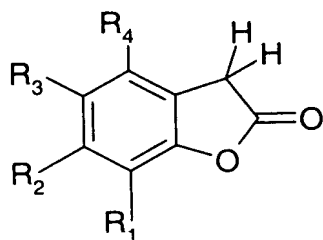
wenn n für 2 steht

R_{82} eine für Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on der Formel (XXVI) steht, worin die Brücke für (A_5-A_{18}) Heteroarylen, oder 1,2- oder 1,3-Phenylene, substituiertes 1,4-Phenylene, oder Polyether, -imin, -amin, oder Bi- (C_6-C_{24}) Arylen oder Bi- (A_5-A_{18}) Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind,

unter der Massgabe, dass R_{81} und R_{82} nicht für Methyl und -OCO-4-(1-Chlor-Phenylene) stehen, und, wenn R_{12} oder R_{13} Wasserstoff bedeuten, R_{81} und R_{82} nicht für Phenyl stehen.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) erhält man in der Regel durch C-H-acide Kupplungsreaktion eines Benzofuran-2-ons mit einer zur Kupplung befähigten Verbindung in Gegenwart eines sauren oder basischen Katalysators (analog Organikum, 19. Auflage 1993, S. 459-495).

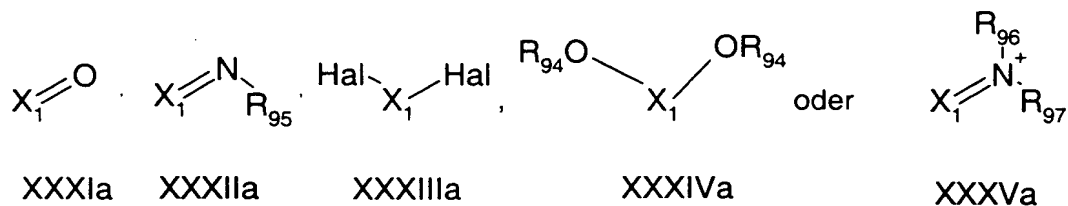
Demgemäss betrifft die vorliegende Erfindung ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), indem man Benzofuran-2-on (XXXa)



(XXXa)

~~XXXX~~

mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa)



worin

Hal für Halogen steht, und

R₉₄ die gleiche Bedeutung wie R₃₆ besitzt, und

R₉₅ für C₆-C₁₂Aryl, insbesondere Phenyl steht,

R₉₆ und R₉₇ unabhängig voneinander für C₆-C₁₂Aryl, insbesondere für Phenyl stehen, oder für C₁-C₅Acyl, C₆-C₁₂Aralkyl, C₁-C₄Alkyl stehen, und R₉₆ und R₉₇ insbesondere Methyl, oder Phenyl und CH₃CO, oder Phenyl und Methyl bedeuten,

umsetzt.

Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem Benzofuran-2-on (XXXa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) nach an sich bekannten Methoden in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsprodukte oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) zu einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,8:1 bis 3:1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 2:1.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem Lösungsmittel durch.

Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa) wählt man in der

Regel im Bereich von 500:1 bis 1:2, bevorzugt von 100:1 bis 1:1.

Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von -20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsprodukte und der gewählten Temperatur, sie liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,001: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,001:1 bis 1:1.

Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

Als saure Katalysatoren können beispielsweise anorganische Säuren, wie Salz- Phosphor-, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure oder Zinkchlorid, Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid , oder organische Säuren oder Alkylsäuren wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Chloressig- oder Trifluoressigsäure, oder Sulfonsäuren wie Arylsulfonsäuren wie p-Toluol- oder Methansulfonsäure oder Silikate wie Fulkat 40 (Pontecchio Marconi), Katalysator K10 (Süd-Chemie) oder Katalysator Rudex (Rudex Nebelova Bratislava), verwendet werden.

Basische geeignete Katalysatoren sind beispielsweise organische Amine wie Triethylamin, Dialkylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Pyridin, Morpholin, N, N'-Dimethylanilin, oder aliphatische Alkoholate, wie beispielsweise Natriummethylat, -ethylat, -propylat, -butanolat oder Kalium-tert.-butylat, oder aromatische Alkoholate wie beispielsweise Phenolat, oder Carbonsäuresalze wie zum Beispiel Natrium- oder Kaliumacetat oder Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide, hydride oder -carbonate wie zum Beispiel Natrium-, Kaliumhydroxid, Natrium-, Kaliumhydrid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, oder Ammoniak oder Tetrabutylammonium-hydroxid.

Als Lösungsmittel wählt man in der Regel organische Lösungsmittel, insbesondere inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Glykole und deren Ether wie beispielsweise Mono-, Di-, Tri-, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, deren Methyl-, Ethyl-, Butylether oder C₅-C₁₂Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Undecan, Dodecan oder C₅-C₁₂Cycloalkan wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan, Cyclodecan oder Cyclododecan oder insbesondere halogenierte Alkane wie Dichlormethan, Dichlorethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethylen, Trichlorethan oder Tetrachlorethan oder Aryle wie Benzol, Toluol, oder Xylol, Chlor-, Dichlor-, Trichlorbenzol, oder Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, sek. Propanol, Butanol oder Carbonsäuren wie zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Ester wie Ethylacetat, polare aprotische Lösungsmittel wie N, N'-Dimethylformid, N-Methylpyrrolidin, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid.

Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre durch. Als Schutzgase kann man Edelgase, bevorzugt Helium und Argon sowie Stickstoff verwenden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemässen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation zu entfernen.

Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) liegt im Bereich von 0,1: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,5:1 bis 2:1.

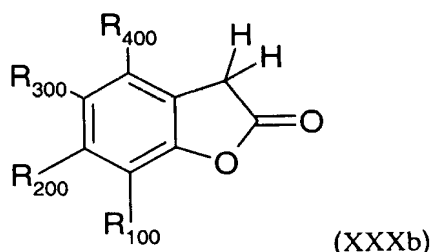
Das Produkt kann nach den üblichen Methoden isoliert werden, wie beispielsweise durch Filtration und gewünschten falls anschliessendem Waschen des Filtrerrückstandes mit beispielsweise Wasser und/oder einem organischem Lösungsmittel wie Methanol, und Trocknen des feuchten Filtrerrückstandes.

Üblicherweise wäscht man beispielsweise die organische Phase, enthaltend das Reaktionsprodukt, mit Wasser und konzentriert die organische Phase anschliessend auf, bevorzugt bis zur Trockene. In einer weiteren Variante der Aufarbeitung kann man das organische Reaktionsprodukt auch direkt eindampfen und anschliessend beispielsweise durch Umkristallisation oder säulenchromatographische Trennung reinigen. Die Isolation

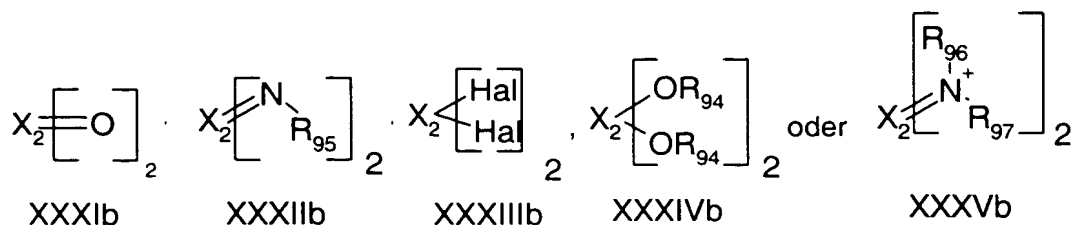
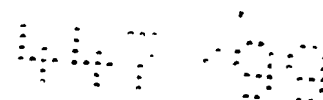
erfolgt im Falle der Umkristallisation üblicherweise durch Filtration und anschliessender Wäsche des Filtrerrückstandes mit vorzugsweise einem Lösungsmittel, in dem das Reaktionsprodukt nur schlecht löslich ist. Die säulenchromatographierte organische Phase enthaltend das Reaktionsprodukt kann direkt eingedampft werden. Gewünschtenfalls können die Reaktionsprodukte nach der Isolation getrocknet werden. Hierfür benutzt man in der Regel allgemein bekannte Trocknungsapparate wie Trockenschränke oder Schaufeltrockner.

Im erfindungsgemässen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Produkt aufzuarbeiten, indem man beispielsweise Wasser und/oder Säure zugibt und anschliessend das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol, extrahiert. In der Regel wird die organische Phase enthaltend das Rohprodukt mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Gewünschtenfalls wird das Rohprodukt anschliessend umkristallisiert. In der Regel versieht man dazu das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol und erhitzt das erhaltene Gemisch zum Sieden. Üblicherweise wird die Siedetemperatur solange gehalten bis sich alles Produkt gelöst hat. Anschliessend kühlt man üblicherweise auf eine Temperatur im Bereich von -20 bis 40°C ab und filtriert das Gemisch, wobei das Produkt als Filtrerrückstand erhalten wird. Üblicherweise trocknet man den Filtrerrückstand anschliessend im Vakuum im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 120°C.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ib) oder (Ic), indem man Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und eine Verbindung der Formel (XXXb)



mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb)



umsetzt.

Üblicherweise bringt man die Reaktion in Gang, indem man in der Regel Benzofuran-2-one der Formel (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) in Analogie zu bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangskomponenten, oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen, wobei die Benzofuran-2-one (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) in zwei oder einer Portionen umgesetzt werden können.

In der Regel wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) oder, (XXXa) und (XXXb) zu einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) im Bereich von 1:0,9 bis 1:0,2 bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1:0,6 bis 1:0,4.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem Lösungsmittel durch.

Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) wählt man in der Regel im Bereich von 500:1 bis 1:2, bevorzugt von 100:1 bis 1:1.

Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von -20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsprodukte und der gewählten Temperatur, sie liegt im allgemeinen im Bereich von

10 Minuten bis 48 Stunden.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) im Bereich von 0,001: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,001:1 bis 1:1.

Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

Katalysatoren, Lösungsmittel, entsprechen der oben gegebene Definition.

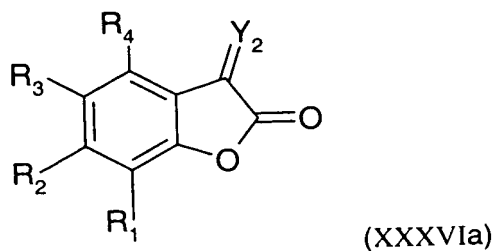
Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre durch. Als Schutzgase kann man Edelgase, bevorzugt Helium und Argon sowie Stickstoff verwenden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen im erfindungsgemässen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation zu entfernen.

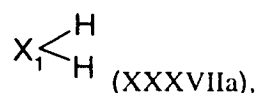
Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb) im Bereich von 0,1: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,5:1 bis 2:1.

Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie oben beschrieben.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), indem man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa)



mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)



worin

Y2 für O, NR₉₅ oder N⁺(R₉₆R₉₇), CCl₂ oder NO steht,

umsetzt.

Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem Benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) nach an sich bekannten Methoden in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsprodukte oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXVIa) zu einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,8:1 bis 3:1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 2:1.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem Lösungsmittel durch.

Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXVIa) wählt man in der Regel im Bereich von 500:1 bis 1:2, bevorzugt von 100:1 bis 1:1.

Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von -20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsprodukte und der gewählten Temperatur, sie liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden???

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) im Bereich von 0,001: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,001:1 bis 1:1.

Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

Katalysatoren, Lösungsmittel, entsprechen der oben gegebene Definition.

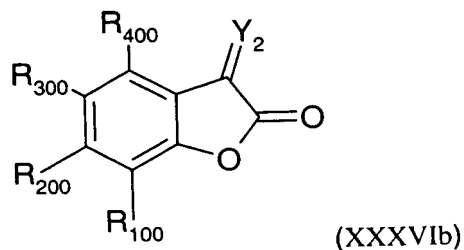
Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre durch. Als Schutzgase kann man Edelgase, bevorzugt Helium und Argon sowie Stickstoff verwenden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im erfindungsgemässen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation zu entfernen.

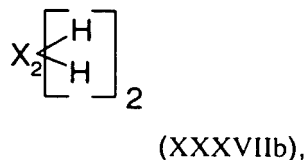
Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa) liegt im Bereich von 0,1: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,5:1 bis 2:1.

Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie oben beschrieben.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens betrifft die Herstellung der Benzofuran-2-one (Ib) oder (Ic), indem man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) oder (XXXVIa) und eine Verbindung der Formel (XXXVIb)



mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



umsetzt.

Üblicherweise bringt man die Reaktion in Gang, indem man in der Regel Benzofuran-2-one der Formel (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) in Analogie zu bekannten Methoden mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangskomponenten, oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen, wobei die Benzofuran-2-one (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) in zwei oder einer Portionen umgesetzt werden können.

In der Regel wählt man das Molverhältnis einer Verbindung (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) zu einer Verbindung der Formeln (XXXVIIb) im Bereich von 1:0,9 bis 1:0,2 bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1:0,6 bis 1:0,4.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel oder einer Schmelze durchführen, bevorzugt führt man die Reaktion in einem Lösungsmittel durch.

Das Molverhältnis von organischem Lösungsmittel zur Verbindung (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) wählt man in der Regel im Bereich von 500:1 bis 1:2, bevorzugt von 100:1 bis 1:1.

Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von -20 bis 250°C, bevorzugt von 0 bis 200°C, bevorzugt wählt man als Reaktionstemperatur eine Temperatur, bei der das Reaktionsgemisch siedet, sie liegt im Bereich der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsprodukte und der gewählten Temperatur, sie liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators durchführen.

In der Regel wählt man das Molverhältnis des Katalysators zur Verbindung der Formeln (XXXVIIb) im Bereich von 0,001: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,001:1 bis 1:1.

Als Katalysatoren kommen saure wie basische in Frage.

Katalysatoren, Lösungsmittel, entsprechen der oben gegebene Definition.

Des weiteren führt man besonders bevorzugt die Reaktion in einer Schutzgasatmosphäre durch. Als Schutzgase kann man Edelgase, bevorzugt Helium und Argon sowie Stickstoff verwenden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen im erfindungsgemässen Verfahren Zusätze von bindenden Mitteln wie Anhydride, insbesondere Acetanhydrid, einzusetzen, oder entstehende Abgangsgruppen mittels physikalischer Methoden, wie beispielsweise durch Destillation zu entfernen.

Das Molverhältnis von Anhydrid zur Verbindung der Formel (XXXVIIb) liegt in der Regel im Bereich von 0,1: 1 bis 5:1, bevorzugt im Bereich von 0,5:1 bis 2:1.

Die Aufarbeitung und Isolierung erfolgt wie oben beschrieben.

Die Ausgangsverbindungen (XXXa), (XXXb), (XXXVIa) oder (XXXVIb) sind im Handel erhältlich oder gut zugänglich zum Beispiel nach dem Verfahren von H.-D. Becker, K. Gustafsson, J.Org.Chem. 42, 2966 (1977) aus Phenolen durch Umsetzung mit Glyoxal zugänglich.

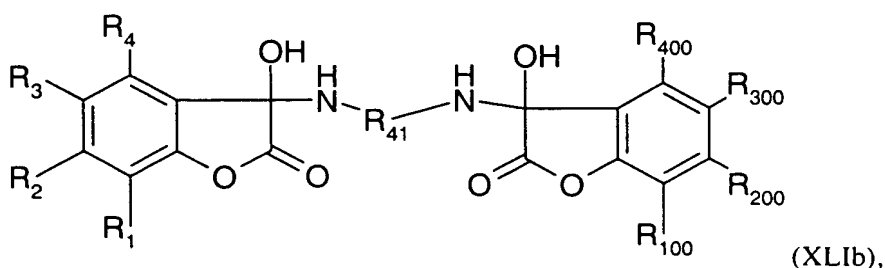
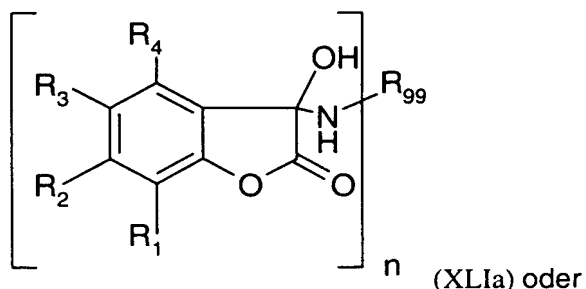
Die Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formeln (XXXI a oder b) kann beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus EP-B- 632102 oder Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Ed. 1977, S. 824 erfolgen, die der Formeln (XXXII a oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Ed. 1977, S. 817, oder Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Ed. 1977, S. 824, die der Formeln (XXXIII a oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus US 2 701 252, die der Formeln (XXXIV a oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus Advanced Organic Chemistry, Jerry March, Ed. 1977, S. 810, oder die der Formeln (XXXV a oder b) beispielsweise in Analogie zu Verfahren aus EP-B- 632102, oder die der Formeln (XXXVII a oder b) beispielsweise in Analogie zu

Verfahren aus DE-A1-19529262, oder sie sind im Handel erhältlich.

Die Herstellung der 3-Oxobenzofuran-2-one kann beispielsweise in Analogie zu bekannten Methoden der Herstellung von in 3-Stellung unsubstituierten Furanon und 3-Oxo-Furanonverbindungen erfolgen. In 3-Stellung unsubstituierte Furanone können beispielsweise analog dem Verfahren von H.-D. Becker, K. Gustafsson, J.Org.Chem.42, 2966 (1977) aus Phenolen durch Umsetzung mit Glyoxal hergestellt werden.

3-Oxobenzofuran-2-one können des weiteren durch Oxidation von in 3-Stellung unsubstituierten Benzofuran-2-onen, oder durch Oxidation von 3-Hydroxy-3-Oxobenzofuran-2-onen nach allgemein bekannten Methoden zur Oxidation von Hydroxy- zu Keto-Verbindungen hergestellt werden. Diese sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band 4/1a & 4/1b beschrieben. In J. Org. Chem., 56, 6110 (1991) von Z- Ma, J.M. Bobbitt ist die Oxidation mit Nitroxiden beschrieben. 3-Hydroxy-3-Oxobenzofuran-2-one können in Analogie zu dem Verfahren, das in US 5 614 572 beschrieben ist, hergestellt werden. Des weiteren können 3-Oxobenzofuran-2-one in Analogie zum Verfahren von D.J. Zwaneburg und W.A.P. Reyen, das in Synthesis, 624, von 1976 beschrieben ist, hergestellt werden.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft die neuen Amino-Hydroxy-Verbindungen der Formel (XLIa) oder (XLIb)



worin

n für 1 oder 2 steht, und

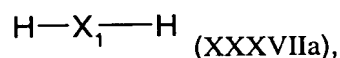
wenn n für 1 steht,

R₉₉ für R₃₃ und

wenn n für 2 steht,

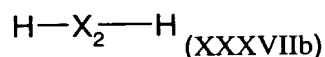
R₉₉ für R₄₁ steht,

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Hydroxy-Verbindungen der Formeln (XLIa) oder (XLIb), indem man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)



oder

3-Oxo-Benzo+furan-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



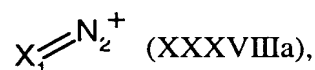
umsetzt.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formeln (XLIa) oder (XLIb), indem man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa), oder 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere eines Silikats als Katalysator, umsetzt.

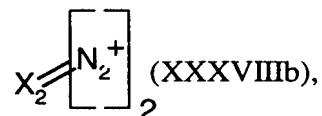
Des weiteren ganz besonders bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung

der Formel (XLI), indem man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa), oder 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa), oder (XXXVIa) und (XXXVIb) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb) in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere eines Silikats als Katalysator, bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200 °C, bevorzugt von 20 bis 160°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C umsetzt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), (Ib) oder (Ic), worin X_1 für eine Verbindung der Formel (IV) und X_2 für eine Verbindung der Formel (X) steht, durch Kupplung diazotierter Amine mit Kupplungskomponenten im wässrigen Medium, indem man Benzofuran-2-on (XXXa) oder (XXXb) mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIa)



oder Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIb)



umsetzt.

Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem man das Diazoniumsalz, gewöhnlich als Lösung vorliegend, mit Benzofuran-2-on in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsprodukte oder Zutropfen des einen Ausgangsprodukts zum anderen. Die Reihenfolge der Zugabe spielt dabei in der Regel keine Rolle, bevorzugt wird Benzofuran-2-on zu einer Lösung des Diazoniumsalzes gegeben. Benzofuran-2-on kann als Lösung, Dispersion oder Suspension vorliegen, bevorzugt ist eine Lösung.

Zur Herstellung der Benzofuran-2-one der Formel (Ia) wählt man in der Regel das Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) zu einer Verbindung der Formel (XXXVIIIa) im Bereich von 0,8:1 bis 3:1, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 0,9:1 bis 2:1.

Zur Herstellung der Benzofuran-2-one der Formeln (Ib) oder (Ic) wählt man in der Regel das

Molverhältnis einer Verbindung (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) zu einer Verbindung der Formel (XXXVIIIb) im Bereich von 1:0,9 bis 1:0,2, bevorzugt liegt das Molverhältnis im Bereich von 1:0,66 bis 1:0,4.

In der Regel wählt man als Lösungsmittel für die Lösung, Dispersion oder Suspension Wasser, Natriumacetat, -formiat oder ein organisches Lösungsmittel Ameisen-, Essig-, Propionsäure, insbesondere Glykolether wie Ethylenglykolmonoethylether oder Mischungen dieser Lösungsmittel, insbesondere Mischungen die Wasser enthalten.

Das Molverhältnis von Lösungsmittel zur Verbindung (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) wählt man in der Regel im Bereich von 500:1 bis 1:2, bevorzugt von 100:1 bis 1:1.

Die Reaktionstemperatur wählt man üblicherweise im Bereich von -20 bis 100°C, bevorzugt von 0 bis 50°C.

Als Druck wählt man bevorzugt Atmosphärendruck.

Die Reaktionsdauer wählt man üblicherweise in Abhängigkeit der Reaktivität der Ausgangsprodukte und der gewählten Temperatur und liegt im allgemeinen im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden.

Gewünschtenfalls kann man die Reaktion in Gegenwart nichtionogener, anionischer oder kationischer oberflächenaktiver Substanzen, die einen Trübungspunkt in wässrigem Medium haben können. Gegebenenfalls können auch weitere Hilfsmittel, wie natürliche oder synthetische Harze oder Harzderivate, oder übliche Lackfarbe-, Druckfarbe- oder Kunststoff-Additive verwendet werden.

Essigsäure, Propionsäure oder Ester wie Ethylacetat, polare aprotische Lösungsmittel wie N, N'-Dimethylformid, N-Methylpyrrolidin, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid.

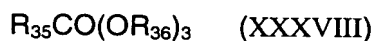
Das Produkt kann nach den üblichen Methoden isoliert werden, wie beispielsweise durch Zugabe von Wasser und anschließender Filtration, oder direkt durch Filtration. Der Filtrerrückstand kann gewünschtenfalls mit beispielsweise Wasser und/oder einem organischem Lösungsmittel wie Methanol gewaschen werden, und anschliessend getrocknet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann man das Rohprodukt gewünschtenfalls in einem organischen Lösungsmittel zum Sieden erhitzen oder

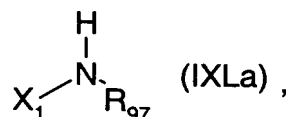
umkristallisieren und anschliessend isolieren. In der Regel versieht man dazu das Rohprodukt mit einem organischen Lösungsmittel und erhitzt das erhaltene Gemisch für 1 bis 24 Stunden zum Sieden. Anschliessend kühlt man üblicherweise auf eine Temperatur im Bereich von -20 bis 40°C ab und filtriert das Gemisch, wobei das Produkt als Filtrerrückstand erhalten wird. Üblicherweise trocknet man den Filtrerrückstand anschliessend im Vakuum im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 120°C.

Die Ausgangsprodukte der Formeln (XXXVIIa) oder (XXXVIIb) sind gut zugänglich zum Beispiel nach Houben Weyl 10/3.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Benzofuran-2-one (Ia), (Ib) oder (Ic) mit X_1 der Formel (V), und mit X_2 der Formel (XI) durch Formylierung und anschliessende Umsetzung mit einem Amin, indem man Benzofuran-2-on (XXXa) mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)



und einer Verbindung der Formel (IXLa)



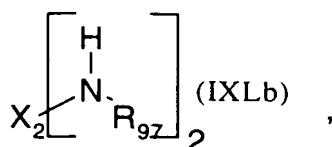
worin

R_{97} die gleiche Bedeutung wie R_{32} besitzt,

oder

Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)

und einer Verbindung der Formel (IXLb)



umsetzt.

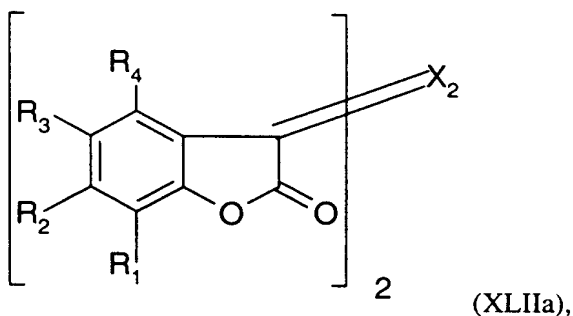
Die Verbindungen der Formel (Ia), (Ib) oder (Ic) werden in enger Analogie zu einem von O.S. Wolfbeis, H. Junek, in Z. Naturforsch. 34b, 283-289, 1979 beschriebenen Verfahren durch Eintopfkupplungsreaktion dreier Verbindungen, einer Methylenaktiven Verbindung mit einem Formylierungsreagenz und einem Amin hergestellt.

Die weiteren Verfahrensparameter der Herstellung entsprechen den oben für die Herstellung der Verbindung (Ia), (Ib) oder (Ic) aus Benzofuran-2-on (XXXa) oder (XXXa) und (XXXb) mit einer Verbindung der (XXXI a oder b), (XXXII a oder b), (XXXIII a oder b), (XXXIV a oder b), (XXXV a oder b) oder (XXXVII a oder b).

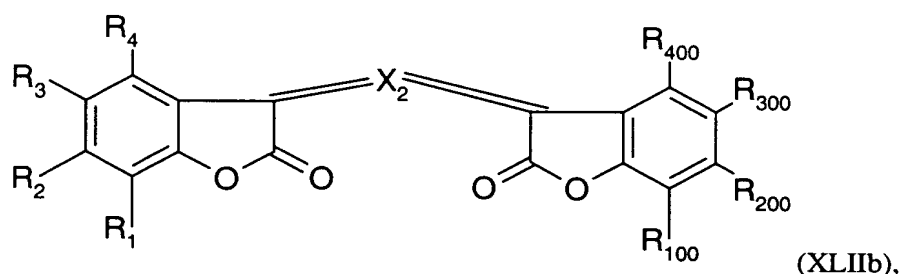
Selbstverständlich können viele erfindungsgemässe Benzofuran-2-one auch aus anderen erfindungsgemässen Benzofuran-2-onen hergestellt werden, indem deren Substituenten als funktionelle Gruppen ohne Veränderung des Benzofuran-2-on Grundgerüsts chemisch modifiziert werden. Der Fachmann kennt unzählige Methoden, womit Substituenten in andere Substituenten umgewandelt werden können, beispielsweise diejenigen, welche in der Serie "Compendium of Organic Synthetic Methods" (Wiley & Sons, New York, ab 1971) offenbart sind. Zweckmässige Reaktionsbedingungen sind solche, worunter aufgrund der bekannten Reaktivität des Benzofuran-2-ons nicht zu erwarten ist, dass dessen Laktoneinheiten gespalten, oder dessen Doppelbindung reduziert wird. Je nach Art ihrer Substituenten können die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) zur Herstellung neuer Benzofuran-2-ons der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) verwendet werden. Beispielsweise kann man neue Ester- oder Amid-Derivate nach allgemein bekannten Synthesemethoden zur Herstellung von Estern oder Amidinen wie zum Beispiel in Organic Syntheses, Collective Vol. I-VII beschrieben ist, herstellen. Bevorzugt werden insbesondere Ester die durch Umesterung oder Veresterung von Verbindungen der Formel Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic) beispielsweise mit diversen Alkohole unter allgemein bekannten Synthese- und Katalyse-Bedingungen, wie zum Beispiel bei Temperaturen von 0°C bis 200°C, bei Alkoholmengen von 1 bis 200 Äquivalenten bezogen auf ein Äquivalent der Verbindung der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic), gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, hergestellt werden.

Dimere Benzo-furan-2-one sind teilweise aus WO 92/08703 bekannt sowie ihrer Verwendung als Antioxidantien.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren Zusammensetzungen bestehend aus 2 bis 10, bevorzugt aus 2 oder 3 Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) und/oder (Ic) und/oder (XLIa) und/oder (XLIb) und/oder Dimere Benzofuran-2-one der Formeln (XLIIa) und/oder (XLIIb)



oder



X₂ für für (C₆-C₂₄)Arylen, (A₅-A₁₈)Heteroarylen oder Polymethylenen, -ether, -imin, -amin, oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind.

Das Molverhältnis der Zusammensetzung bestehend aus zwei Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) und/oder (XLIb) liegt üblicherweise im Bereich von 99:1 bis 1:99.

Die 2 bis 10 Verbindungen enthaltenden Zusammensetzungen können nach an sich bekannten Methoden des Vermischens aus den Einzelverbindungen hergestellt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, indem man 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 3, verschiedene Benzofuran-2-onen (XXXa) mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa),

oder indem man

2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 3, verschiedene 3-Oxo-Benzofuran-2-onen (XXXVIa) mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa) umsetzt.

Die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) werden zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 70 Gew.-%, üblicherweise von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das zu färbende hochmolekulare organische Material, eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann man gegebenenfalls auch mehrere Verbindungen, bevorzugt 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 oder 3 Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) dem hochmolekularem organischen oder anorganischen Material beimischen.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet deshalb eine Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) einer Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) in einer färberisch wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die einzelne Verwendung der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) als Farbmittel, insbesondere zum Einfärben oder Pigmentieren von hochmolekularem oder niedermolekularem organischen oder anorganischen Material, insbesondere die Verwendung der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) sowie der erfindungsgemässen Zusammensetzungen, als auch der Stoffzusammensetzungen zur Herstellung von Tinten oder Farbmitteln für Lacke, Druckfarben, Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, oder gefärbten oder pigmentierten Kunststoffen, non-impact-printing Material, Farbfiltern, Kosmetik, Tonern.

Es ist aber ebenfalls möglich, die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), einzusetzen. Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) können auch mit Farbmitteln einer anderen chemischen Klasse kombiniert werden, zum Beispiel mit Farbstoffen oder Pigmenten wie beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der Diketopyrrolopyrrole, Chinacridone, Perylene, Dioxazine, Perinone, Cumarine,

Anthrachinone, Indanthrone, Flavanthrone, Indigos, Thioindigos, Chinophthalone, Isoindolinone, Isoindoline, Phthalocyanine, Metallkomplexe, Azopigmente und Azofarbstoffe.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden Polymeren können Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb) als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Falle ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte in eine feindisperse Form überzuführen. Dies kann auf an sich bekannte Weise geschehen. Je nach Verbindung und Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die Farbmittel als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden.

Das hochmolekulare Material kann organisch oder anorganisch sein, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze oder trockene Öle, Kautschuk oder Casein oder um abgewandelte Naturstoffe wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder -ester wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, -propionat, oder -butyrat, Celluloseactobutytrat sowie Nitrocellulose, handeln, insbesondere aber um vollsynthetische organische Polymere (Duro- und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, zum Beispiel durch Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden können. Zur Klasse der Polymeren gehören beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine wie Polymerisate von Monomeren wie Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Fluorpolymerisate wie zum Polyfluorethylen, Polytrifluorchlorethylen oder Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Mischpolymerisat sowie Copolymerisate der erwähnten Monomeren, insbesondere ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) oder EVA (Ethylen/Vinylacetat). Aus der Reihe der Polyadditions- und Polykondensationsharze kann man beispielsweise Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Harnstoff oder Thioharnstoff, des weiteren Melamin, die sogenannten Aminoplaste, ferner die als Lackharze verwendeten Polyester, entweder gesättigte wie Alkydharze, als auch ungesättigte wie Maleinharze, ferner lineare Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate, Polyphenylenoxide oder Silikone, Silikonharze verwenden.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie z.B. Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb des weiteren die Verwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) zur Herstellung von

Tinten, für Drucktinten in Druckverfahren, für den Flexodruck, Siebdruck, Verpackungsdruck, Sicherheitsfarbdruck, Tiefdruck oder Offsetdruck, für Druckvorstufen sowie für Textildruck, für Büro-, Heimanwendungen oder graphische Anwendungen wie beispielsweise für Papierwaren, für Kugelschreiber, Filzstifte, Faserstifte, Pappe, Holz, (Holz-)Beizen, Metall, Stempelkissen oder Tinten für Impact-printing Verfahren (mit Stossdruckfarbbänder), für die Herstellung von

für Lacke, für den Industrie- oder Gewerbegebrauch, für die Textildekoration und die industrielle Markierung, für Walzlacke oder Pulverlacke oder für Automobillacke, für high-solids (Lösungsmittelarme), wasserhaltige oder metallische Lacke oder für pigmentierte Formulierungen für wässrige Anstrichfarben, für Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, für die Herstellung von

gefärbte Kunststoffen für Beschichtungen, Fasern, Platten oder Formträgern, für die Herstellung von

non-impact-printing Material (Nicht-Stossdruckmaterial) für digital-printing (Digitale Druckverfahren), für das thermische Wachs-Transfer-Druck-Verfahren, das Tintenstrahldruck-Verfahren oder für das thermische Transferdruck-Verfahren, ausserdem für die Herstellung von

polymeren Farbpartikel, von Tonern, dry copy toners (Trockenkopier-Farblacke), liquid copy toners (Flüssigkopier-Farblacke) oder elektrophotographische Toner.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Tinten, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindung der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) oder der Zusammensetzung bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb)

Verfahren zur Herstellung von Tinten insbesondere für den Tintenstrahldruck sind allgemein bekannt und zum Beispiel in US 5,106,412 beschrieben.

Man kann beispielsweise die Tinten herstellen, indem man die erfindungsgemässen Verbindungen mit polymeren Dispergierungsmitteln vermischt.

Das Vermischen der erfindungsgemässen Verbindungen mit dem polymeren Dispergierungsmittel erfolgt bevorzugt nach allgemein bekannten Methoden des Vermischens wie Rühren oder Mixen, vorzugsweise empfiehlt es sich Intensivmixer wie Ultraturax zu verwenden.

Beim Vermischen der erfindungsgemässen Verbindungen mit polymeren Dispergierungsmitteln verwendet man zweckmässig ein wasserverdünnbares organisches Lösungsmittel.

Zweckmässig wählt man das Gewichtsverhältnis der erfindungsgemässen Verbindungen zur Tinte im Bereich von 0,0001 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 0,001 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung von Tinten, indem man hochmolekulares organisches Material mit einer färberisch wirksamen Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIIb) oder den Zusammensetzungen, bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIIb) miteinander vermischt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Farbmittel enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine erfindungsgemässe Verbindungen der Formel (I) und/oder (XLI) und/oder Verbindungen der Formel (XLII) oder eine erfindungsgemässe Zusammensetzung in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der erfindungsgemässe Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIIb) oder erfindungsgemässe Zusammensetzung bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIIb), vermischt.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung gefärbte Kunststoffe oder polymere Farbpartikel enthaltend enthaltend hochmolekulares organisches Material Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIIb), oder Zusammensetzung bestehend

Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), in einer färbend wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung gefärbter Kunststoffe oder polymerer Farbpartikel, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färbend wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzung bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), miteinander vermischt.

Die Einfärbung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den Farbstoffen der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), oder den Zusammensetzungen, bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Farbstoff gegebenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt, wodurch der Farbstoff im hochmolekularen Material gelöst oder fein verteilt wird. Das hochmolekulare organische Material mit dem beigemischten Farbstoff wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren verarbeitet, wie beispielsweise Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Spinnen, Giessen oder durch Spritzguss, wodurch das eingefärbte Material seine endgültige Form bekommt. Das Beimischen des Farbstoffs kann auch unmittelbar vor dem eigentlichen Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, indem beispielsweise ein pulverförmiges erfindungsgemässes Farbstoff und ein granuliertes hochmolekulares organisches Material, sowie gegebenenfalls auch Zusatzstoffe wie beispielsweise Additive, gleichzeitig direkt der Einlasszone einer Strangpresse kontinuierlich zudosiert werden, wo das Einmischen noch knapp vor der Verarbeitung stattfindet. Im allgemeinen ist jedoch ein vorgängiges Einmischen des Farbstoffs ins hochmolekulare organische Material bevorzugt, da gleichmässige Resultate erhalten werden können.

Oft ist es erwünscht, zur Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung sogenannte Weichmacher einzuverleiben. Als solche können zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure dienen. Die Weichmacher können im erfindungsgemässen Verfahren vor oder nach der Einverleibung des Farbstoffs in die Polymeren eingearbeitet werden. Es ist ferner möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb), oder der erfindungsgemässen Zusammensetzungen,

Bestandteile wie Weiss-, Bunt- oder Schwarzpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen.

Zum Einfärben von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder erfindungsgemässen Zusammensetzungen, gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen wie Füllmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert oder gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert oder löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt. Die Verarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Filmziehen oder einer der vielen Druckmethoden, worauf der Lack oder die Druckfarbe, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, zweckmässig thermisch oder durch Bestrahlung gehärtet wird.

Handelt es sich beim zu färbenden hochmolekularen Material um einen Lack, so kann es sich um einen gewöhnlichen Lack, oder auch um einen Speziallack, beispielsweise einen Automobillack, bevorzugt um einen beispielsweise Metall- oder Mica-Partikel enthaltende Metalleffektlackierung, handeln.

Bevorzugt ist die Einfärbung von thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere auch in Form von Fasern, sowie von Druckfarben. Bevorzugte, erfindungsgemäss einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind ganz allgemein Polymere mit einer Dielektrizitätskonstante $\geq 2,5$, insbesondere Polyester, Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyamid, Polyethylen, Polypropylen, Styrol/Acrylnitril (SAN) oder Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS). Besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat, Polystyrol und PMMA. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester, Polycarbonat oder PMMA, insbesondere aromatische Polyester, welche durch Polykondensation von Terephthalsäure erhalten werden können, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBTP).

Des weiteren besonders bevorzugt ist die Einfärbung von niedermolekularem organischen Material wie Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen mit den erfindungsgemässen Verbindungen.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Non-impact-printing Material, enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XLIb), oder Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen

der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), in einer färberisch wirksamen Menge.

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Non-impact-printing Material, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), oder Zusammensetzung, bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), miteinander vermischt.

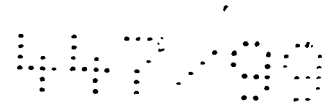
Zudem betrifft die vorliegende Erfindung Toner enthaltend hochmolekulares organisches Material und eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), oder Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), in einer färberisch wirksamen Menge.

Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Tonern, indem man ein hochmolekulares organisches Material und eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), oder Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), miteinander vermischt.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden Toner, Lacke, Tinten oder gefärbte Kunststoffe hergestellt, indem man Masterbatches von Tonern, Lacken, Tinten oder gefärbten Kunststoffen in Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten bearbeitet.

Eine färberisch wirksame Menge der Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), oder Zusammensetzung, bestehend Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), bedeutet in der vorliegenden Erfindung in der Regel 0,0001 bis 99,99 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,01 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des damit gefärbten oder pigmentierten Materials.

Wenn die Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIIa), (XLIIb), (XLIa) oder (XL Ib), oder der erfindungsgemässen Zusammensetzungen in den angewandten Polymeren gelöst vorliegen, zeichnen sie sich durch einen reinen Farbton, grosse Farbstärke, hohe Licht-, Hitze- und Wetterechtheit, insbesondere in PET, PMMA, PS und PC und ausserdem durch



hohe Fluoreszenz aus. Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, Fasern, Lacken oder Druckfarben, zeichnen sich durch einen reinen Farbton, hohe Farbstärke, hohe Sättigung, hohe Transparenz, gute Überlackier-, Migrations-, Reib-, Licht-, Wetter- und insbesondere Hitzeechtheit sowie durch einen guten Glanz aus. Die Farbmittel besitzen eine gute Dispergierbarkeit und im allgemeinen gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln. In Mischungen enthaltend die erfindungsgemässen Verbindungen, werden wunderschöne Farbnuancen erhalten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können gegenüber Einzelverbindungen Vorteile in den applikatorischen Eigenschaften aufweisen.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken:

Die Herstellung 5,7-Di-tert-butyl-3-H.-benzofuran-2-on, 5-Methoxy-7-tert-butyl-3H-benzofuran-2-on sowie des 3-tert-Butyl-3H-benzofuran-2-on-5-yl)-propionsäure-methylester erfolgen in Analogie zu H.-D. Becker, K. Gustafsson.: J. Org. Chem. 42, 2966 (1977).

Beispiel 1a: In ein 15 l Mehrhalsgefäss mit Rührer, Tropftrichter, Wasserabscheider, Kühler und Thermometer werden unter Rühren der Reihe nach 300 ml Toluol, 212 g 97%iges 2,4-Di-tert.-butyl-phenol (Aldrich 99%), 121,9 ml 50%ige wässrige Glyoxylsäure und 0,5 g p-Toluol-sulfonsäure Monohydrat vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend unter guter Rührung lebhaft rückflusiert. Dabei scheidet das in der Glyoxylsäure vorhandene Wasser sowie das Reaktionswasser der ersten Stufe ab. Nach einer Rückflusszeit von etwa 3 h hört die Wasserabscheidung auf, wobei eine homogene, leicht gelbe Lösung des 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-benzofuran-2-on vorliegt. Danach wird bei Normaldruck und einer Heizbadtemperatur von bis 142°C das Toluol abdestilliert. Der kristalline Feststoff wird anschliessend bei 80°C / 50 mbar getrocknet.

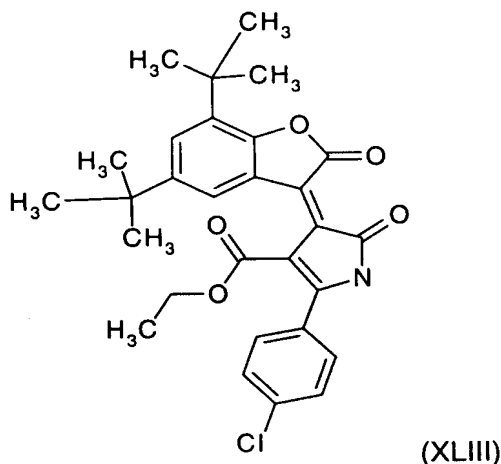
Beispiel 1b:

30 g (114 mmol) 5,7-Di-tert-butyl-3-hydroxy-benzofuran-2-on, hergestellt nach Beispiel 1a, wird in 200 ml Dimethylsulfoxyd gelöst. Unter starkem Rühren gibt man in 2 Minuten 54 ml (574 mmol) Acetanhydrid zur Lösung und rührt für 15 h bei 25 bis 27 °C. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren in 2 l Wasser gegossen und 2 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit 1 l Wasser und anschliessend konz. Natriumchloridlösung (25 Gew.-%) und dann mit 1 l Wasser gewaschen. Der Niederschlag

wird anschliessend bei 80°C / 50 mbar getrocknet. Man erhält 31,10 g orange Kristalle des 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-ons.

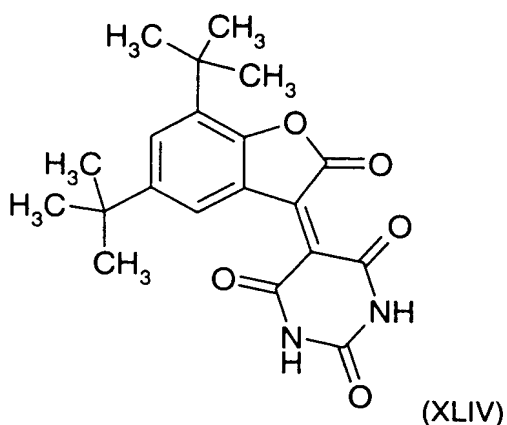
Beispiel 1c:

Eine Lösung aus 5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mmol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 1,2-Dihydro-4-(4-chlorophenyl)-pyrrolon-3-carbonsäureethylester, 4,46 g, (zugänglich nach Bull. Soc. Chem. Belg., 97, 8-9, 615, 1988) in 100 ml Essigsäure wird 17 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei 60 °C/60 mbar abdestilliert und das Produkt mit 3l Toluol über Kieselgel (0,025-0,064 mm) chromatographiert. Man erhält 2,96 g rotbraunes Pulver einer Verbindung der Formel (XLIII)



Beispiel 2:

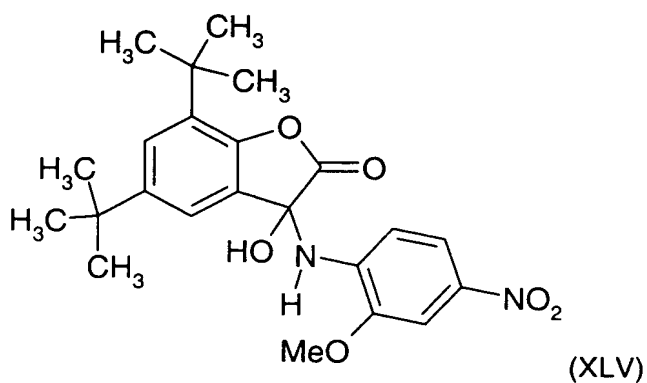
5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mmol), hergestellt wie in Beispiel 1b, wird mit Barbitursäure, 2,14 g, (Fluka) in 100 ml Essigsäure gelöst und 17 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Lösungsmittel bei 60mbar/60°C abdestilliert und dann 250 ml Methanol zum Rückstand zugegeben. Es fällt ein hellgelbes Produkt aus, das abgesaugt wird und unter Vakuum bei 50 mbar/40°C getrocknet wird. Man erhält 0,17 g einer Verbindung der Formel (XLIV)



:

Beispiel 3:

5,7-Di-*t*-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mmol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 2-Methoxy-4-nitroanilin, 2,56 g (15,4 mmol) (Fluka) , werden in 100 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird 50 mg para-Toluolsulfonsäure (Fluka) als Katalysator zugegeben und anschliessend 6 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wird das Lösungsmittel unter 75mbar/60°C Vakuum abgedampft, und der Rückstand mit 100 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält 2,08 g dunkelgelbe Kristalle der Formel (XLV)



Beispiel 4-6:

5,7-Di-tert-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mmol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 2-Methoxy-4-nitroanilin, 2,56 g (15,4 mmol) (Fluka), werden in 100 ml Cyclohexan gelöst. Zu dieser Lösung wird 4 g eines Silikats als Katalysator (siehe Tabelle 1) gegeben und anschliessend 24 h bei 25 bis 27°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel unter 100mbar Vakuum bei 60°C abgedampft, und der Rückstand mit 100 ml Methanol gewaschen und im Vakuum (50 mbar) bei 27°C getrocknet. Man erhält 2,08 g dunkelgelbe Kristalle der Formel (IL).

Tabelle 1

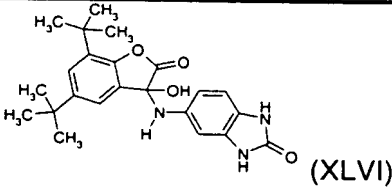
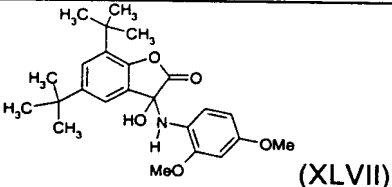
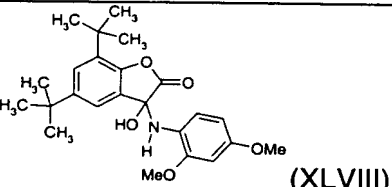
Katalysator	Ausbeute	Beispiel
Fulcat 40 der Firma Pontecchio Marconi	3,89 g	4
Katalysator K10 der Firma Süd-Chemie	3,88 g	5
Katalysator Rudex der Firma Rudex Nebelova Bratislava	3,57 g	6

Tabelle 2:

Herstellung analog Beispiele 4-6, allerdings mit dem Unterschied, dass anstelle des 2-Methoxy-4-nitroanilins im Beispiel 7 2,29 g (15,4 mmol), 5-Amino-benzimidazolone (Clariant),

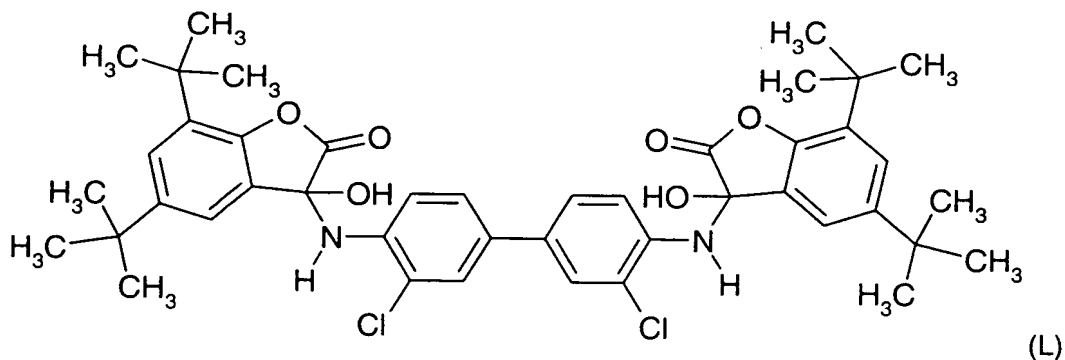
in Beispiel 8, 2,36 g (15,4 mmol) 2,4-Dimethoxyanilin bei den gleichen Bedingungen und

in Beispiel 9, 2,21 g (15,4 mmol) 3-Nitroanilin mit Xylol als Lösungsmittel bei 140 °C verwendet wird. Als Katalysator der Versuche 7-9 wird das Silikat K10 verwendet.

Produkt	Ausbeute	Beispiel
 (XLVI)	1,41 g hellgelbes Pulver	7
 (XLVII)	2,82g orange Kristalle.	8
 (XLVIII)	1,82 g gelbe Kristalle	9

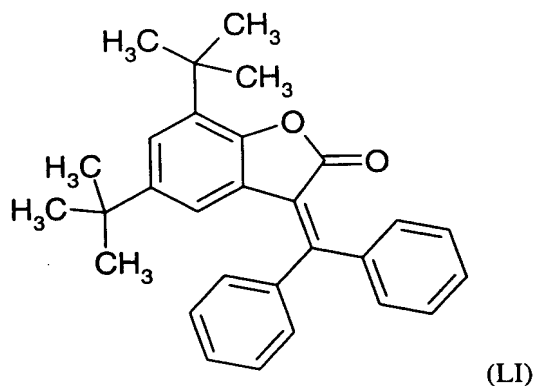
Beispiel 10:

5,7-Di-*t*-butyl-3-oxo-benzofuran-2-on, 4 g (15,4 mmol), hergestellt nach Beispiel 1b, und 2,2'-Dichlorbenzidin, 1,92 g, werden in 100 ml Ethanol gelöst und 13 h bei 76 °C unter Rückfluss gekocht. Dann wird das Lösungsmittel bei 50°C / 175 mbar abgedampft, und der Rückstand mit 100 ml Methanol gewaschen und unter 50 mbar bei 27°C getrocknet. Man erhält 0,58 g gelbe Kristalle der Formel (L)



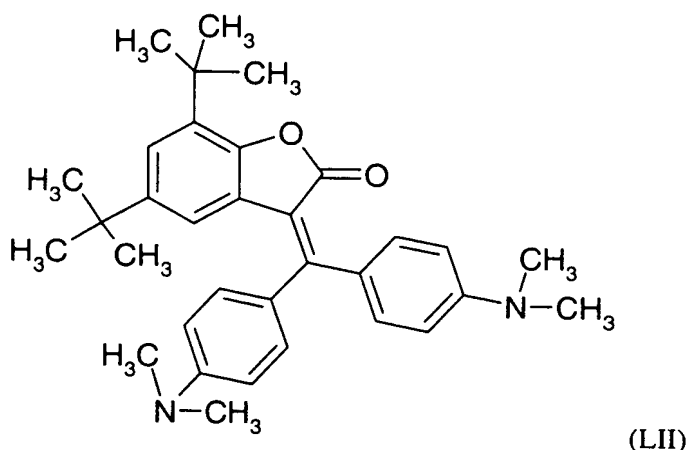
Beispiel 11:

0,88 g Natriumhydrid (Fluka pract.) suspendiert man in 20 ml Toluol und gibt dazu 4,93 g 5,7-Di-tert-butyl-3.H.-benzofuran-2-on, hergestellt wie in Beispiel 1a, gelöst in 20 ml Toluol. Anschliessend fügt man 3,46 g Benzophenon (Fluka purum) dazu. Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt und bei Siedetemperatur 15 h gerührt. Das Gemisch wird mit 1,32 g Essigsäure (Fluka puriss) versetzt. Nach dem Abgekühlen auf Raumtemperatur wird mit 50 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingeeengt und mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle werden abfiltriert und der Filtrerrückstand im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Es werden 2,5 g eines gelben Pulvers der Formel (LI) erhalten



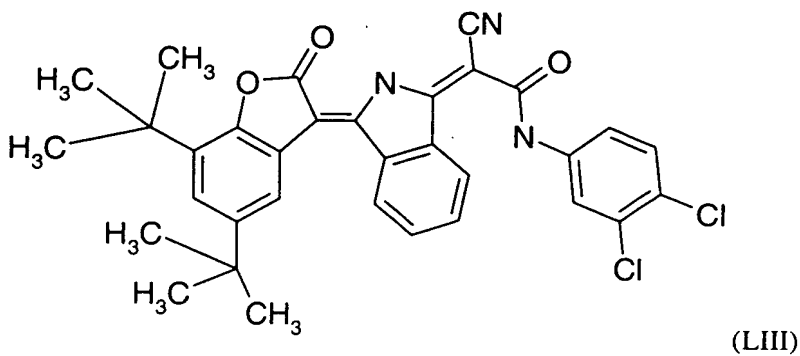
Beispiel 12:

In analoger Weise zur Herstellung des Beispiels 11, werden aus 4,4'-Bis-Dimethylaminobenzophenon (Fluka purum) 1,2 g einer orangen Verbindung der Formel (LII) erhalten



Beispiel 13:

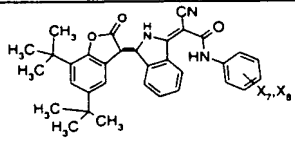
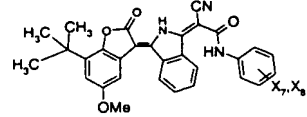
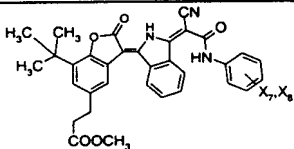
Zu einer siedenden Lösung von 1,5 g 5,7-Di-tert-butyl-3.H.-benzofuran-2-on in 50 ml Essigsäure werden 2,43 g 2-Cyano-.N.-(3,4-dichloro-phenyl)-2-(3-imino-2,3-dihydro-1.H.-isoindol-1-yl)-acetamide, hergestellt nach EP 657507 A2, gegeben. Das Gemisch wird während 19 h unter Rückfluss weitergerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man die entstandene orange Suspension ab, und wäscht den Filtrerrückstand mit Essigsäure und anschliessend mit Wasser. Der feuchte Filtrerrückstand wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 2,74 g eines orangen Pulver der Formel (LIII), dass in PET eingearbeitet eine orange Farbe ergibt

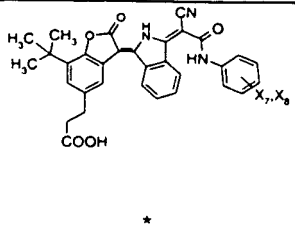


Beispiel 14-17:

In Analogie zum Verfahren in Beispiel 13 werden die Verbindungen der Tabelle 3 hergestellt:

Tabelle 3:

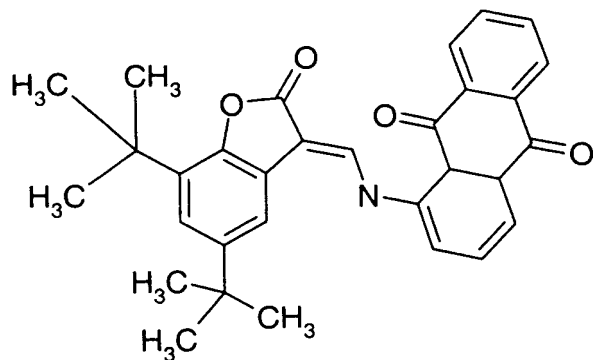
		Farbe	Beispiel
	(LIV) mit $x_7 = 4\text{-Cl}$	orange	14a
s.o.	(LIV) mit $x_8 = 2\text{-COOCH}_3$	orange	14b
	(LV) mit $x_7 = 4\text{-Cl}$	dunkelrot	15a
s.o.	(LVI) mit $x_7, x_8 = 3,4\text{-Bis-Cl}$	dunkelrot	15b
s.o.	(LVII) mit $x_7 = 2\text{-COOCH}_3$	dunkelrot	15c
	(LVIII) mit $x_7 = 4\text{-Cl}$	rot	16a
s.o.	(LIX) mit $x_7, x_8 = 3,4\text{-Bis-Cl}$	rot	16b
s.o.	(LX) mit $x_7 = 2\text{-COOCH}_3$	rot	16c

 <p style="text-align: center;">*</p>	(LXI) mit $x_7 = 4\text{-Cl}$	rot	17a
S.O.	(LXII) mit $x_7, x_8 = 3,4\text{-Bis-Cl}$	rot	17b
S.O.	(LXIII) mit $x_7 = 2\text{-COOCH}_3$	rot	17c

*7,4 g der Verbindung der Formel (LVIII), (LIX) oder (LX) werden in 300 ml Essigsäure mit 3 ml Methansulfonsäure 56 h am Rückfluss erhitzt. Danach werden 100 ml Essigsäure abdestilliert und der Rückstand auf 1200 ml Wasser gegossen. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält die Verbindung der Formel (LXI), (LXII) oder (LXIII).

Beispiel 18

Zu 2,46 g 5,7-Di-tert-butyl-3.H.-benzofuran-2-on in 10 ml Essigsäure Lösung werden 2,3 g 1-Aminoanthraquinon und 2,2 ml Trimethylorthoformat (Fluka purum) in 10 ml Essigsäure gegeben. Das Gemisch wird 2.5 h bei 105°C gerührt. Nach Abgekühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit Essigsäure und dann mit Wasser gewaschen, und anschliessend im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Es werden 3,7 g eines violette Pulvers der Formel (LXIV) erhalten



(LXIV)

Beispiel 19-21:

In Analogie zum Verfahren in Beispiel 18 werden die Verbindungen der Tabelle 4 hergestellt:

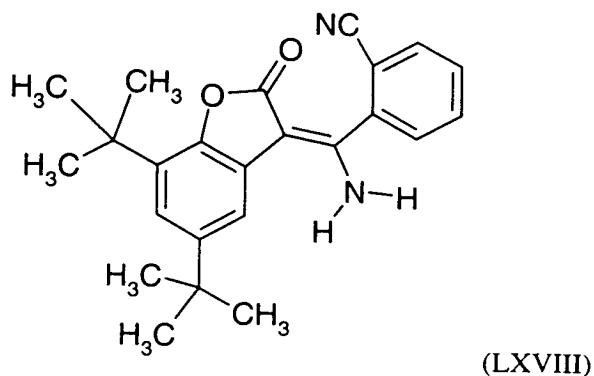
Tabelle 4:

		Beispiel	Farbe
(LXV)		19	gelb
(LXVI)		20	dunkelrot
(LXVII)		21	gelb

Beispiel 22:

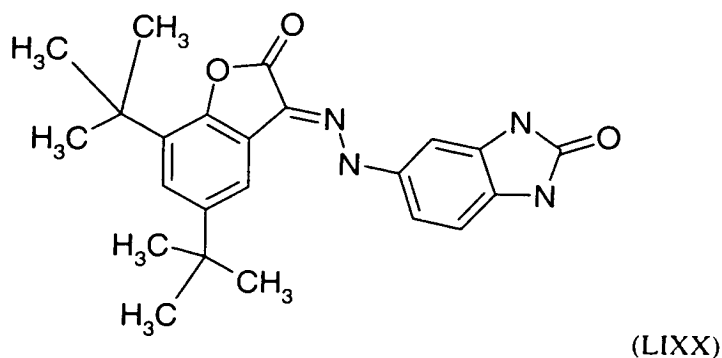
Ein Gemisch aus 1,78 g Kaliumcarbonat, 1,5 g Phtalodinitril und 4,7 ml 7N Ammoniak Lösung in 30 ml Methanol wird 12 h Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur

wird zu dem Gemisch 2,88 g 5,7-Di-*t*-butyl-3.H.-benzofuran-2-on in 4,7 ml Essigsäure gegeben. Das Gemisch wird 4 h bei Rückfluss gerührt und dann abgekühlt und anschliessend filtriert. Der Filtrerrückstand wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Merck Silicagel, LM : Hexan/Essigsäureethylester 4:1 bis 1:4) und im Trockenschrank bei 60°C und 200 mbar getrocknet. Man erhält 3,1 g eines roten Pulvers der Formel (LXVIII)



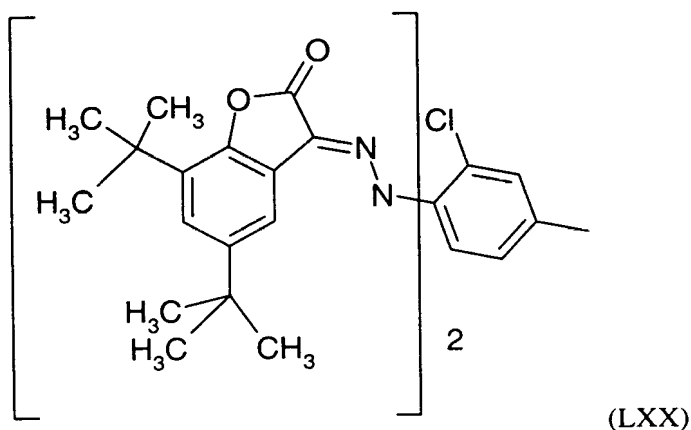
Beispiel 23:

5-Aminobenzimidazolone (1,49 g, Aldrich) wird bei 40°C in 70 ml Wasser und 11 ml Essigsäure gelöst und 2,7 ml 32% Salzsäure zugegeben. Anschliessend wird die Lösung auf 5°C abgekühlt. Nach der Zutropfen von 2,75 ml 4N NaNO₂-Lösung und 0,5 h Rühren bei 5°C wird die Lösung filtriert und dann der Ueberschuss Nitrit mit Sulfaminsäure zersetzt. Anschliessend wird 6g Natriumacetat und 5 ml Essigsäure zugegeben. Zu dem erhaltenen Gemisch wird 2,34 g 5,7-Di-*t*-butyl-3.H.-benzofuran-2-on, gelöst in 35 ml Aethylcellosolve, bei 5°C zu zugetropft und dann bei Raumtemperatur für 3 h und anschliessend bei 50°C für 2 h gerührt. Nach dem Abfiltrieren bei 50°C wird der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen und anschliessend bei 80° in Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 3,3 g eines gelben Pulvers (LIXX) isoliert, das in PVC eingearbeitet eine gelbe Färbung ergibt.



Beispiel 24:

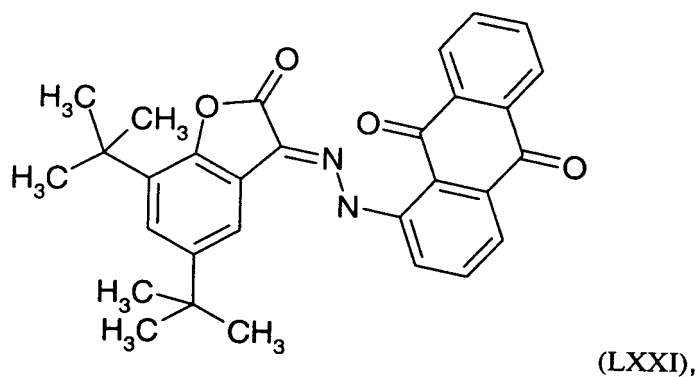
Zu einer Suspension von 2,53 g Dichlorbenzidin (Fluka purum), in 27 ml Essigsäure und 3,4 ml konzentrierte Salzsäure (32%) und 150 g Eiswasser wird bei 0-5°C 2,5 ml 4N Natriumnitrit-Lösung zugetropft und anschliessend noch bei dieser Temperatur für 45 min. gerührt. Zu der erhaltenen braunen Suspension wird bei 10°C innerhalb von 1 Std. eine Lösung aus 4,93 g 5,7-Di-t-butyl-3.H.-benzofuran-2-on in 70 ml Aethylcellosolve, 5 ml Essigsäure und 10 ml gesättigte Natriumacetat-Lösung getropft und anschliessend noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der Filtrückstand mit Wasser gewaschen. Anschliessend wird 50 ml Essigsäure zum Filtrückstand gegeben und noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Dann filtriert man das erhaltene Gemisch nochmals und wäscht anschliessend den Filtrückstand mit Wasser, und trocknet diesen im Vakuumtrockenschrank bei 80°C. Man erhält 2,15 g ein gelbbraunes Pulver der Formel (LXX), das in PVC eingearbeitet eine gelbe Farbe ergibt.



Beispiel 25:

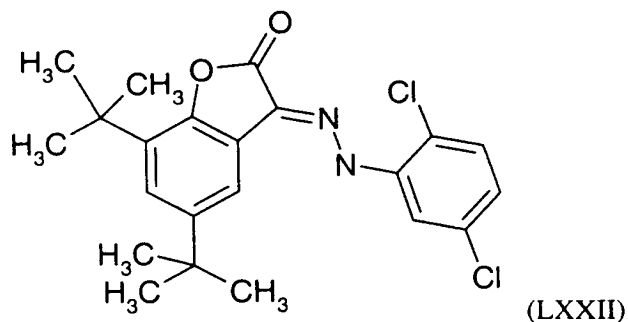
Zu einer Suspension aus 5,75 g Aminoanthrachinon (Fluka purum), in 90 ml Essigsäure und

7,5 ml konzentrierte Salzsäure (32%) wird bei 0-5°C 6,25 ml 4N Natriumnitrit-Lösung zugetropft und anschliessend bei dieser Temperatur 70 Min. gerührt. Zu dem so erhaltenen Gemisch gibt man eine Lösung von 6,16 g 5,7-Di-*t*-butyl-3.H.-benzofuran-2-on in 40 ml 2-Ethoxyethanol (Merck) bei 5°C zugegeben, und dann 30 g Natriumacetat und rührt anschliessend 3 h bei Raumtemperatur. Die erhaltene orange Suspension wird mit 250 ml Wasser verdünnt, filtriert, und der Filtrerrückstand mit Wasser und Methanol gewaschen. Der Filtrerrückstand wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 10,2 g eines orangen Pulver der Formel (LXXI), das in PET eingearbeitet eine orange Farbe ergibt.



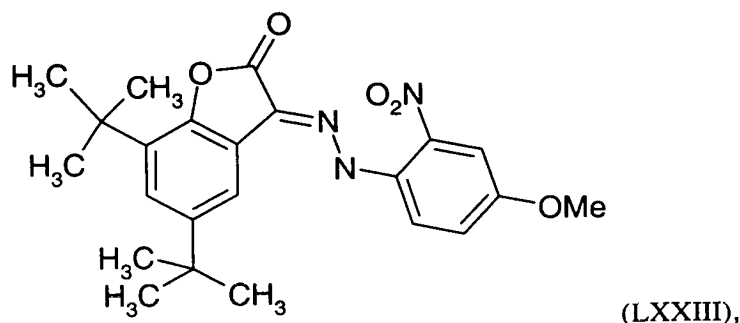
Beispiel 26:

Verfahren analog zu Beispiel 25, aber im Unterschied zu diesem ersetzt man Aminoanthrachinon mit 2,5-Dichloranilin (Fluka purum) Man erhält man 0,35 g eines gelben Pulvers der Formel (LXXII), das PVC eingearbeitet eine gelbe Farbe ergibt.



Beispiel 26:

Verfahren analog zu Beispiel 25, aber im Unterschied zu diesem ersetzt man Aminoanthrachinon mit 2-Nitro-4-methoxyanilin (Fluka purum) Man erhält man 5,7 g eines orangen Pulvers der Formel (LXXIII), das PVC eingearbeitet eine gelbe Farbe ergibt.



Beispiel 27:

15 g Vinylcopolymer (mit 13% Acetat, 86% Chlor und 1% einpolymerisierte Maleinsäure, z.B. VINYLITE VMCH von UCC) wird in 30g Toluol und 50g Methyläthylketon eingerührt und vollständig in Lösung gebracht (Dissolver ca. 20 Min. oder Propellerührer ca. 1 h). Anschliessend wird 5g eines Lactonfarbstoff der Formeln (XLIII-LXXIII) während 5-15 Min eingerührt. Die so hergestellte Druckfarbe wird auf Aluminium oder auf metallisierte Kunststofffilme appliziert oder als Basis für eine Prägedrucklackierung (Hot stamp) auf eine

Polyesterfilm verwendet.

Beispiel 28: Herstellung von Spritzgussplatten in Polyethylenterephthalat (PET)

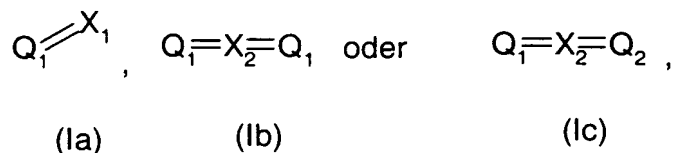
0,3 g Verbindung der Formeln (XLIII-LXXIII) wird mit 1500 g bei 120°C vorgetrocknetem Polyethylenterephthalat (PET) (™MELINAR PURA, ICI) kurz von Hand, dann während 5 min bei 50 U/min auf einem Taumelmischer gemischt. Diese Mischung wird anschliessend auf einem 25 mm 1 Schnecken-Extruder (Collin) bei 270°C vorextrudiert.

Anschliessend wird der Compound auf einer Mikroprozessor-gesteuerten Spritzgussmaschine (™Ferromatik FM 40, Klöckner) verarbeitet. Die Verweilzeit des Polymers (abhängig von Zykluszeit, Schneckenvolumen und Plastifizierungsvolumen) beträgt 5 min, wobei der Staudruck und die Schneckendrehzahl niedrig gehalten werden. Dies begünstigt eine homogene Aufbereitung des Kunststoffes und verhindert das Entstehen von Friktionswärme. Die ersten Spritzlinge (65 × 25 × 1,5 mm grosse Plättchen) werden verworfen.

Die bei 270°C, 280°C, 290°C und 300°C erhaltenen Spritzlinge zeichnen sich aus durch sehr hohe Hitzestabilität, hohe Lichtechtheit, gute Migrationsbeständigkeit und hohe Farbstärke aus.

Patentansprüche:

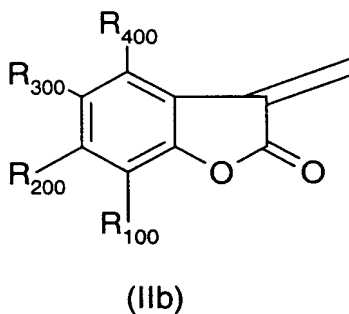
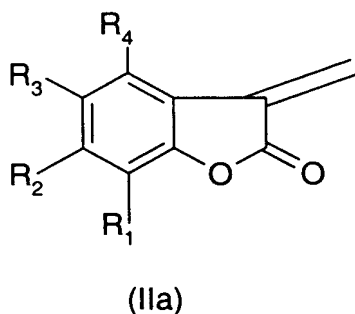
1. Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) oder (Ic)



worin

Q₁ für ein Benzofuran-2-on der Formel (IIa), und

Q₂ für ein Benzofuran-2-on der Formel (IIb) steht



worin

R₁, R₂, R₃, R₄, R₁₀₀, R₂₀₀, R₃₀₀ oder R₄₀₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyano, Ether, Nitro, Amin-, Amid-, Imin-, Urethan-, Ester-, Säure-Rest sowie dessen Salzform, C₁-C₂₄Alkyl, C₁-C₂₄ Alkoxy, C₁-C₂₄ Alkylthio, C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₅-C₁₂Cycloalkoxy, C₅-C₁₂Cycloalkylthio, C₂-C₂₄ Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl, C₆-C₂₅Aralkyl, C₆-C₂₄Aryloxy, -thio oder A₅-A₁₈Heteroaryl, A₅-A₁₈Heteroaryloxy, -thio bedeuten, oder

R₁ und R₂, R₂ und R₃, R₃ und R₄ oder R₁₀₀ und R₂₀₀, oder R₂₀₀ und R₃₀₀, R₃₀₀ und R₄₀₀, unabhängig voneinander jeweils gemeinsam für zweiwertige Reste, wie 1,3-Butadien-1,4-lylen oder -CH=CH-NH- stehen, die einen ankondensierten zusätzlichen 5- oder 6-gliedrigen Ring ergeben, bedeuten, und

X₁ für einen Hydrazon- oder Imin-Rest steht, unter der Massgabe, dass, wenn R₁, R₂, R₃ oder R₄ für Wasserstoff und/oder für Methyl stehen, der Hydrazon-Rest ausgeschlossen ist, oder, wenn R₁, R₂, R₃ oder R₄ für Wasserstoff stehen, der Phenylimin- sowie 4-

Dimethylamin-phenylimin-Rest ausgeschlossen ist, oder

für einen Methylen-Rest $\begin{array}{c} \text{Q}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Q}_4 \end{array}$ steht,

worin

Q_3 und Q_4 unabhängig voneinander für $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$ stehen, unter der Massgabe, dass Q_3 und Q_4 nicht für Phenyl stehen, wenn R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 Wasserstoff bedeuten, oder,

unabhängig voneinander für Wasserstoff, oder mit $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$ substituiertes primäres oder sekundäres Amin oder $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$ stehen, unter der Massgabe, dass R_3 nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, oder

unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes ($\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$)-oxy und Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{Alkylthio-Rest}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{Cycloalkoxy}$, $\text{C}_5\text{-C}_{12}\text{Cycloalkylthio-Rest}$, $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Aryloxy}$, -thio oder $\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroaryl}$, -thio stehen, unter der Massgabe, dass Q_3 und Q_4 nicht für Methyl und -OCO-4-(1-Chlor-Phenyl) stehen,

oder

Q_3 und Q_4 gemeinsam für einen Lactam-, Barbitursäure-, oder Isoindolin-Rest stehen, und

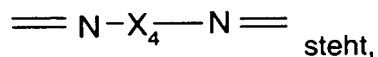
X_2 für $\begin{array}{c} \text{Q}_5 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{X}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Q}_6 \end{array}$

worin

X_3 für eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on (IIa) und/oder (IIb) steht, worin die Brücke für $\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroarylen}$, oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, substituiertes 1,4-Phenylen, oder Polyether-, -imin-, -amin-Rest, oder Bi-($\text{C}_6\text{-C}_{24}\text{Arylen}$ oder Bi-($\text{A}_5\text{-A}_{18}\text{Heteroarylen}$) steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-) Einheit miteinander verbunden sind, und

Q_5 und Q_6 unabhängig voneinander für C_6-C_{24} Aryl, $(C_6-C_{24}$ Aryl)-oxy und Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Alkylthio-Rest, C_5-C_{12} Cycloalkyl, C_5-C_{12} Cycloalkoxy, C_5-C_{12} Cycloalkylthio-Rest, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_6-C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18} Heteroaryl, -thio stehen,

oder X_2 für

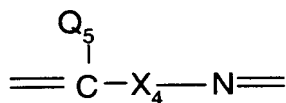


worin

X_4 für eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on (IIa) und/oder (IIb) steht, worin die Brücke für C_6-C_{24} Arylen, A_5-A_{18} Heteroarylen, oder Polymethylen, -ether, -imine, -amine, oder Bi- (C_5-C_{24}) Arylen oder Bi- (A_5-A_{18}) Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind,

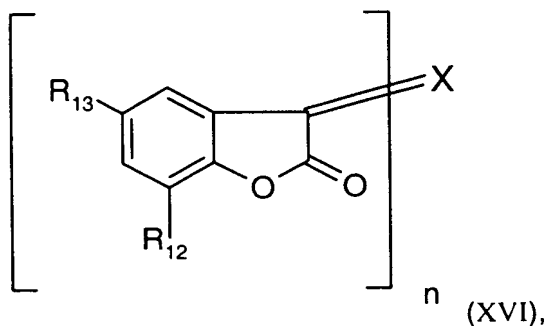
oder

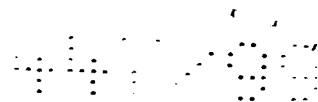
oder X_2 für



steht.

2. Verbindungen der Formel (XVI), gemäss Anspruch 1,





worin

n für 1 oder 2 steht, und

wenn n für 1 steht

X für X_1 der Formel (Ia) nach Anspruch 1 steht, und

wenn n für 2 steht,

X für X_2 der Formel (Ib) oder (Ic) nach Anspruch 1 steht, und

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, NO_2 , R_{14} , $(\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl})\text{-COOR}_5$, OR_{14} , SR_{14} , $\text{OC}_9\text{-C}_{18}\text{Alkyl}$ oder $\text{SC}_9\text{-C}_{18}\text{Alkyl}$ bedeuten, worin

R_{14} für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Oxo, Cyano oder $\text{COO}^- \text{X}_5^+$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{25}\text{Alkyl}$, welches ununterbrochen oder einfach oder mehrfach durch O unterbrochen sein kann, oder für unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Nitro, Cyano, OR_{16} , $\text{NR}_{16}\text{R}_{17}$, $\text{CONR}_{16}\text{R}_{17}$, $\text{NR}_{18}\text{COR}_{16}$ oder $\text{NR}_{18}\text{COOR}_{16}$ substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ steht,

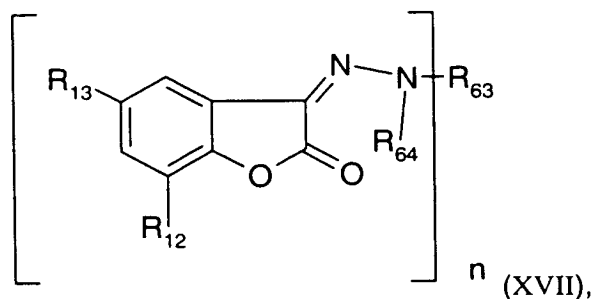
X_5^+ für ein Kation Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{++}_{1/2}$, $\text{Ca}^{++}_{1/2}$, $\text{Zn}^{++}_{1/2}$, $\text{Al}^{+++}_{1/3}$, oder $[\text{NR}_{16}\text{R}_{17}\text{R}_{18}\text{R}_{19}]^+$ steht, und

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{10}\text{Aralkyl}$, unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen, Hydroxy oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkoxy}$ substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$ stehen, oder

R_{16} und R_{17} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{Alkyl}$ einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen,

und R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{Alkyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{Aryl}$ oder $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{Aralkyl}$ stehen.

3. Verbindungen der Formel (XVII)



worin,

R_{12} und R_{13} die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 besitzen, und

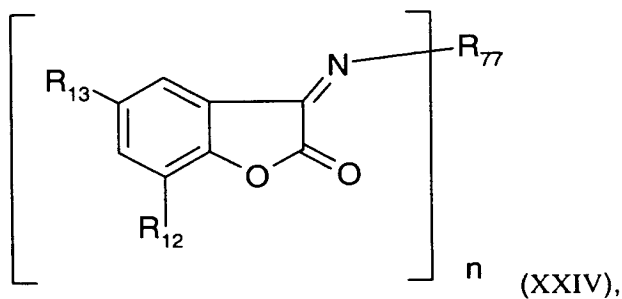
wenn n für 1 steht,

R_{64} unabhängig von R_{63} die gleiche Bedeutung wie R_{63} besitzt und zusätzlich für Wasserstoff steht, und

R_{63} substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_7 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl bedeutet, unter der Massgabe, dass in Formel (XVII) R_{12} oder R_{13} nicht für Wasserstoff und/oder Methyl stehen,

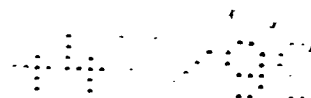
oder

Verbindungen der Formel (XXIV)



worin,

R_{77} die gleiche Bedeutung wie R_{63} besitzt, und

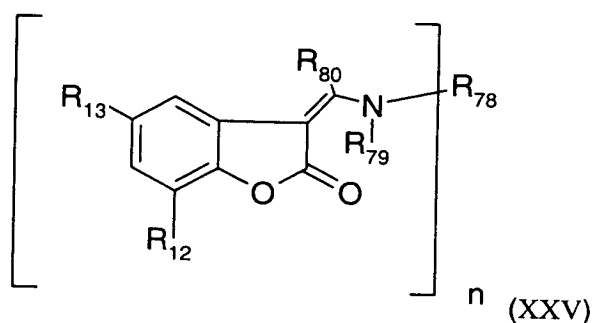


wenn n für 1 steht,

unter der Massgabe, dass in Formel (XXIV), wenn R_{12} oder R_{13} für Wasserstoff stehen, der unsubstituierte Phenylimin- sowie 4-Dimethylamin-phenylimin-Rest ausgeschlossen ist,

oder

Verbindungen der Formel (XXV)



worin,

wenn n für 1 steht,

R_{78} und R_{79} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung besitzen, und Wasserstoff bedeuten, oder unabhängig voneinander für mit C_6-C_{24} Aryl substituiertes primäres oder sekundäres oder tertiäres Amin oder C_6-C_{24} Aryl stehen, unter der Massgabe, dass R_{13} nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, und

wenn n für 2 steht, unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R_{63} besitzen, und

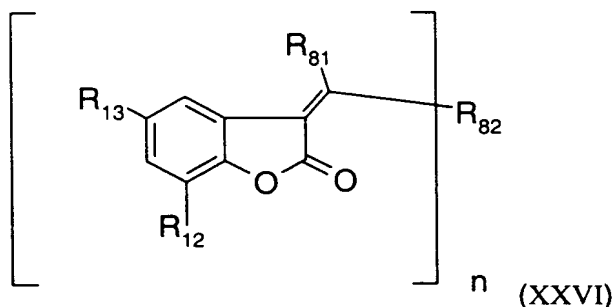
R_{80} Wasserstoff oder $-NR_{89}R_{90}$ bedeutet, worin

R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Alkylthio, C_5-C_{12} Cycloalkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkylthio, C_6-C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18} Heteroaryloxy, -thio, C_5-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_7-C_{25} Aralkyl, oder A_5-A_{18} Heteroaryl stehen,

unter der Massgabe, dass R_{13} nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht, oder

Verbindungen der Formel (XXVI)

Formel (XXVI)

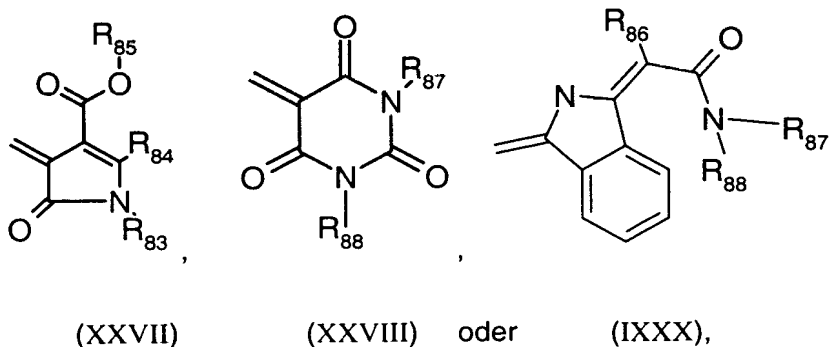


worin,

wenn n für 1 steht,

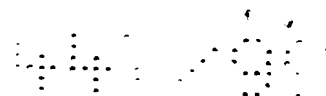
R_{81} und R_{82} für C_6-C_{24} Aryl stehen, wenn R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 nicht Wasserstoff bedeuten, oder, unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder substituiertes (C_6-C_{24} Aryl)-oxy und Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Akythio-Rest, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkylthio-Rest, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_6-C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5-A_{18} Heteroaryl, -thio stehen, oder

R_{81} und R_{82} gemeinsam für einen Lactam-, Barbitursäure-, oder Isoindolin-Rest der Formeln (XXVII), (XXVIII) oder (IXXX) stehen,



worin

R_{83} , R_{85} , R_{87} und R_{88} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_{24} Alkyl, C_5-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{24} Alkenyl, C_6-C_{24} Aryl, C_6-C_{25} Aralkyl, oder



A_5-A_{18} Heteroaryl bedeuten, und

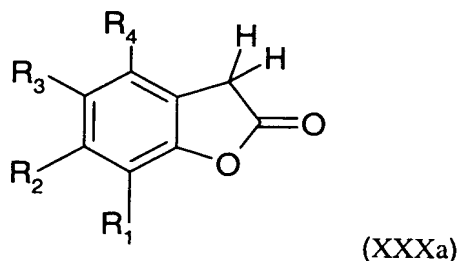
R_{86} für Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, C_1-C_{24} Alkoxy, C_1-C_{24} Alkylthio, C_5-C_{12} -Cycloalkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkoxy, C_5-C_{12} -Cycloalkylthio, C_2-C_{24} Alkenyl, C_5-C_{24} Aryl oder C_7-C_{25} Aralkyl steht, und

wenn n für 2 steht

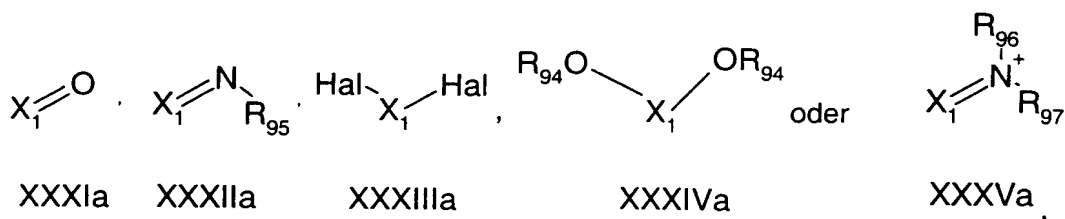
R_{82} eine Brücke zu einem weiteren Benzofuran-2-on der Formel (XXVI) bildet, worin die Brücke für (A_5-A_{18}) Heteroarylen, oder 1,2- oder 1,3-Phenylen, substituiertes 1,4-Phenylen, oder Polyether, -imin, -amin, oder Bi- (C_6-C_{24}) Arylen oder Bi- (A_5-A_{18}) Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-) -Einheit miteinander verbunden sind,

unter der Massgabe, dass R_{81} und R_{82} nicht für Methyl und -OCO-4-(1-Chlor-Phenyl) stehen, und, wenn R_{12} oder R_{13} Wasserstoff bedeuten, R_{81} und R_{82} nicht für Phenyl stehen.

4. Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Benzofuran-2-on (XXXa)



mit einer Verbindung der Formeln (XXXIa), (XXXIIa), (XXXIIIa), (XXXIVa) oder (XXXVa)
(X)



worin

Hal für Halogen steht, und

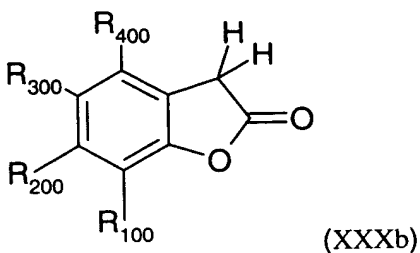
R_{94} für substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_1 - C_{24} Alkoxy, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_5 - C_{24} Aryloxy, C_7 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl stehen, und besonders bevorzugt für C_6 - C_{12} Aryl, C_6 - C_{12} Aralkyl oder A_5 - A_8 Heteroaryl, A_5 - A_{18} Heteroaryloxy oder abhängig voneinander für Wasserstoff steht, und

R_{95} für C_6 - C_{12} Aryl steht,

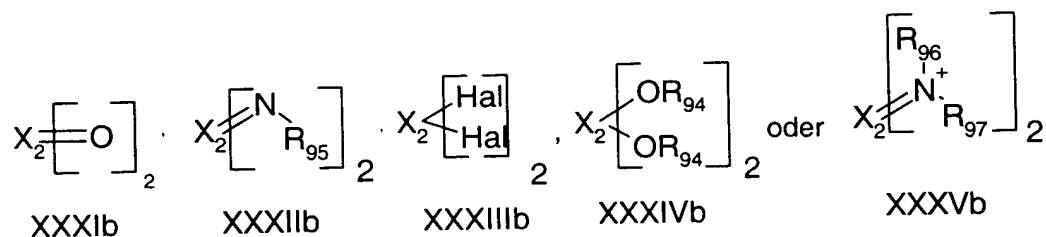
R_{96} und R_{97} unabhängig voneinander für C_6 - C_{12} Aryl oder für C_1 - C_5 Acyl, C_6 - C_{12} Aralkyl, C_1 - C_4 Alkyl stehen,

umsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ib) oder (Ic) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und eine Verbindung der Formel (XXXb)

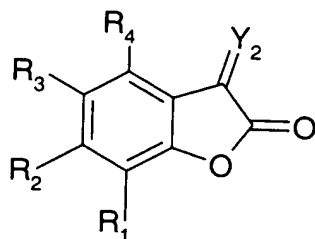


mit einer Verbindung der Formeln (XXXIb), (XXXIIb), (XXXIIIb), (XXXIVb) oder (XXXVb)



umsetzt.

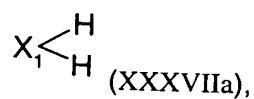
6. Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa)



(XXXVIa)

(X

mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)

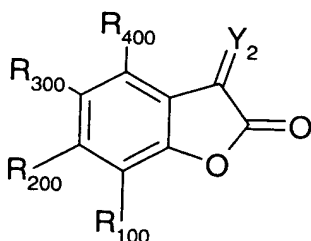


worin

Y₂ für O, NR₉₅ oder N⁺(R₉₆R₉₇), CCl₂ oder NO steht,

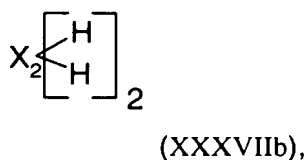
umsetzt.

7. Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ib) oder (Ic) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) oder (XXXVIa) und eine Verbindung der Formel (XXXVIb)



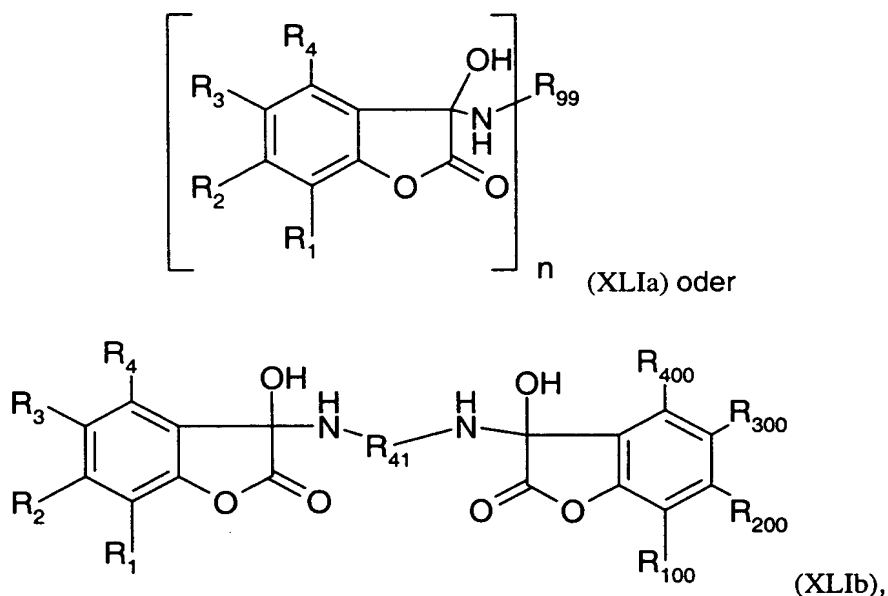
(XXXVIb)

mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



umsetzt.

8. Amino-Hydroxy-Verbindungen der Formel (XLIa) oder (XLIb)



worin

n für 1 oder 2 steht, und

wenn n für 1 steht,

R₉₉ für Wasserstoff, C₁-C₂₄Alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₂₄Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl, C₇-C₂₅Aralkyl, oder A₅-A₁₈Heteroaryl stehen, und

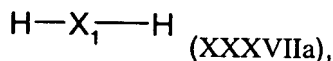
wenn n für 2 steht,

R₉₉ für C₆-C₂₄Arylen, A₅-A₁₈Heteroarylen, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen, Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen, worin die Bi-Verbindungen durch eine Direktbindung oder ein- oder mehrere Zwischeneinheiten wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄- miteinander

verbunden sind, oder für C₂-C₂₄Alkenylen stehen, die durch -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄-, -Einheiten ein- oder mehrmals unterbrochen sein können, und

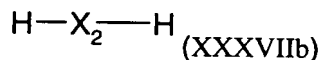
R₄₁ für C₆-C₂₄Arylen, A₅-A₁₈Heteroarylen, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen, Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen, worin die Bi-Verbindungen durch eine Direktbindung oder ein- oder mehrere Zwischeneinheiten wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄- miteinander verbunden sind, oder für C₂-C₂₄Alkenylen stehen, die durch -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄-, -Einheiten ein- oder mehrmals unterbrochen sein können, oder für eine Direktbindung steht.

9. Verfahren zur Herstellung von Amin-Hydroxy-Verbindungen der Formeln (XLIa) oder (XLIb) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) nach Anspruch 6 mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIa)



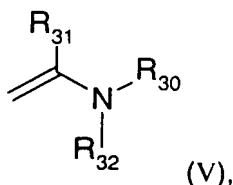
oder

3-Oxo-Benzofuran-2-on (XXXVIa) oder (XXXVIa) und (XXXVIb) des Anspruchs 7 mit einer Verbindung der Formel (XXXVIIb)



umsetzt.

10. Verfahren zur Herstellung von Benzofuran-2-one (Ia), (Ib) oder (Ic) nach Anspruch 1, worin X₁ der Formel (V)



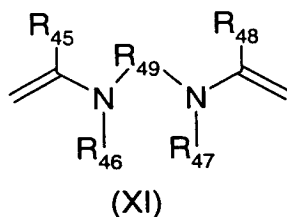
worin

R_{31} Wasserstoff oder $-NR_{89}R_{90}$ bedeutet, worin

R_{89} und R_{90} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R_{38} und R_{40} besitzen, und C_1 - C_{24} Alkoxy, C_1 - C_{24} Alkylthio, C_5 - C_{12} Cycloalkoxy, C_5 - C_{12} -Cycloalkylthio, C_5 - C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5 - A_{18} Heteroaryloxy, -thio bedeuten, und

R_{30} und R_{32} Wasserstoff bedeuten oder unabhängig voneinander für mit C_6 - C_{24} Aryl substituiertes sekundäres oder tertiäres Amin oder C_6 - C_{24} Aryl stehen, unter der Massgabe, dass R_3 nicht für Wasserstoff, Methoxy oder Hydroxy steht,

und mit X_2 der Formel (XI)



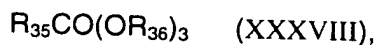
worin

R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_6 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl bedeuten, und

R_{45} und R_{48} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{24} Alkyl, C_1 - C_{24} Alkoxy, C_1 - C_{24} Alkylthio, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkoxy, C_5 - C_{12} -Cycloalkylthio, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_5 - C_{24} Aryl, C_7 - C_{25} Aralkyl, C_5 - C_{24} Aryloxy, -thio oder A_5 - A_{18} Heteroaryl, A_5 - A_{18} Heteroaryloxy, -thio bedeuten, und

R_{49} für C_6 - C_{24} Arylen, A_5 - A_{18} Heteroarylen, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder Bi-(C_6 - C_{24}) Arylen, Bi-(A_5 - A_{18}) Heteroarylen, worin die Bi-Verbindungen durch eine Direktbindung oder ein- oder mehrere Zwischeneinheiten wie $-CH=CH-$, $-CH=N-$, $-N=N-$, $-CR_{43}R_{44}-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR_{43}CO-$, $-CONR_{43}-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ oder $-NR_{44}-$ miteinander verbunden sind, oder für C_2 - C_{24} Alkenylen stehen, die durch $-CH=N-$, $-N=N-$, $-CR_{43}R_{44}-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NR_{43}CO-$, $-CONR_{43}-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ oder $-NR_{44}-$ Einheiten ein- oder mehrmals unterbrochen sein können, steht,

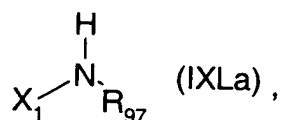
durch Formylierung und anschliessende Umsetzung mit einem Amin, dadurch gekennzeichnet, dass man Benzofuran-2-on (XXXa) des Anspruchs 4 mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)



worin

R_{35} und R_{36} unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C_1 - C_{24} Alkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_2 - C_{24} Alkenyl, C_6 - C_{24} Aryl, C_7 - C_{25} Aralkyl, oder A_5 - A_{18} Heteroaryl stehen,

und einer Verbindung der Formel (IXLa)



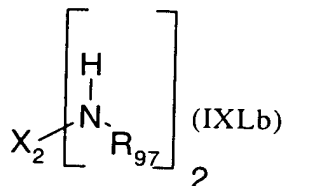
worin

R_{97} Wasserstoff oder für mit C_6 - C_{24} Aryl substituiertes sekundäres oder tertiäres Amin oder C_6 - C_{24} Aryl steht, unter der Massgabe, dass R_{97} nicht für unsubstituiertes Phenyl steht, ausser wenn R_{12} und R_{13} für tert.-Butyl stehen,

oder

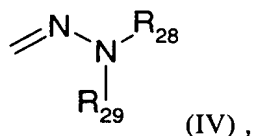
Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) des Anspruchs 5 mit einem Formylierungsreagenz der Formel (XXXVIII)

und einer Verbindung der Formel (IXLb)



umsetzt.

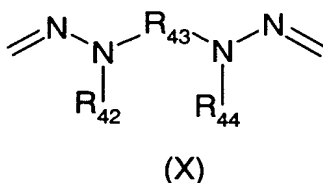
11. Verfahren zur Herstellung der Benzofuran-2-one (Ia), (Ib) oder (Ic) nach Anspruch 1, worin X₁ für eine Verbindung der Formel (IV)



worin

R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₄Alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₂₄Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl, C₇-C₂₅Aralkyl, oder A₅-A₁₈Heteroaryl stehen, und besonders bevorzugt für C₆-C₁₂Aryl, C₆-C₁₂Aralkyl oder A₅-A₈Heteroaryl, oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen,

und X₂ für eine Verbindung der Formel (X)

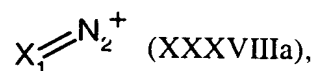


worin

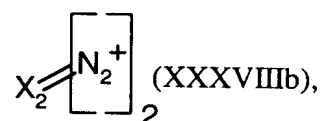
R₄₂ und R₄₄ unabhängig voneinander für substituiertes oder unsubstituiertes C₁-C₂₄Alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₂₄Alkenyl, C₆-C₂₄Aryl, C₆-C₂₅Aralkyl, oder A₅-A₁₈Heteroaryl bedeuten, und besonders bevorzugt für C₆-C₁₂Aryl, C₇-C₁₂Aralkyl oder A₅-A₈Heteroaryl, oder abhängig voneinander für Wasserstoff stehen, und

R₄₃ für C₆-C₂₄Arylen, A₅-A₁₈Heteroarylen, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen, Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen, worin die Bi-Verbindungen durch eine Direktbindung oder ein- oder mehrere Zwischeneinheiten wie -CH=CH-, -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄- miteinander verbunden sind, oder für C₂-C₂₄Alkenylen stehen, die durch -CH=N-, -N=N-, -CR₄₃R₄₄-, -CO-, -COO-, -OCO-, -NR₄₃CO-, -CONR₄₃-, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -NR₄₄-, -Einheiten ein- oder mehrmals unterbrochen sein können, steht,

durch Kupplung diazotierter Amine mit Kupplungskomponenten im wässrigen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass man Benzofuran-2-on (XXXa) des Anspruchs 4 mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIa)

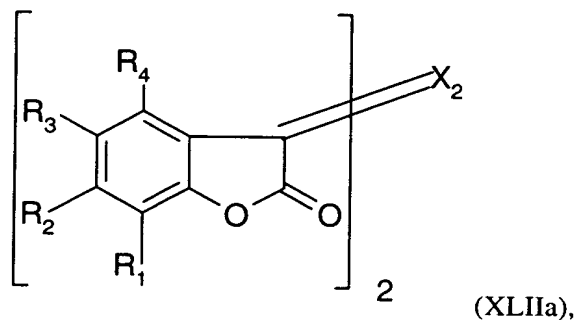


oder Benzofuran-2-on (XXXa), oder (XXXa) und (XXXb) des Anspruchs 5 mit einem Diazoniumsalz der Formel (XXXVIIIb)

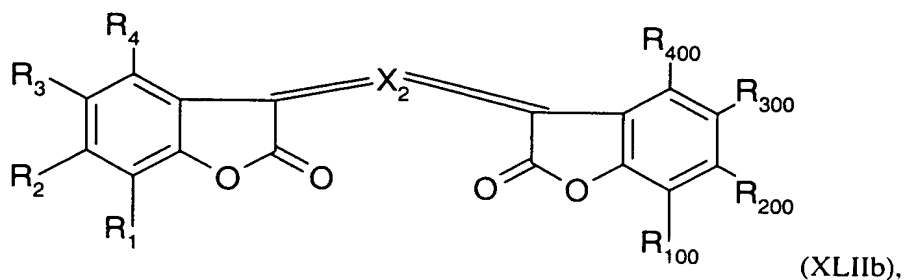


umsetzt.

12. Zusammensetzungen bestehend aus 2 bis 10, bevorzugt aus 2 oder 3 Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib) und/oder (Ic) nach Anspruch 1, und/oder (XLIa) und/oder (XLIb) nach Anspruch 8 und/oder Dimere Benzofuran-2-one der Formeln (XLIa) und/oder (XLIb)



oder



X₂ für für (C₆-C₂₄)Arylen, (A₅-A₁₈)Heteroarylen oder Polymethyliden, -ether, -imin, -amin, oder Bi-(C₆-C₂₄)Arylen oder Bi-(A₅-A₁₈)Heteroarylen steht, die direkt oder über -C-, -N-, -O-, oder eine (-N=N-)-Einheit miteinander verbunden sind.

13. Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) nach Anspruch 1, (XLIa), (XLIb) nach Anspruch 12, (XLIa) oder (XLIb) nach Anspruch 8 einer Zusammensetzung, bestehend aus Verbindungen der Formeln (Ia), (Ib), (Ic), (XLIa), (XLIb), (XLIa) oder (XLIb) nach Anspruch 12 in einer färberisch wirksamen Menge.
14. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 sowie der Zusammensetzungen nach Anspruch 12, als auch der Stoffzusammensetzungen nach Anspruch 13 zur Herstellung von Tinten oder für Lacke, Druckfarben, Mineralöle, Schmierfette oder Wachse, oder gefärbten oder pigmentierten Kunststoffen, non-impact-printing Material oder Tonern.

Zusammenfassung

Benzofuran-2-one, Zusammensetzungen enthaltend Benzofuranone, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Farbmittel für hoch- oder niedermolekulares organisches Material.